

Trabajo Fin de Máster Ingeniería Química

Análisis técnico-económico de la producción de aromáticos a partir de bioetanol

Autor: Ana Lara Quijano

Tutores: Manuel Campoy Naranjo y Ángel Luis Villanueva Perales

Dpto. Teoría de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020



Trabajo Fin de Máster
Ingeniería Química

Análisis técnico-económico de la producción de aromáticos a partir de bioetanol

Autor:
Ana Lara Quijano

Tutores:
Manuel Campoy Naranjo
Profesor Titular de Universidad

Ángel Luis Villanueva Perales
Profesor Titular de Universidad

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020

A mi familia

A mis maestros

Resumen

En este trabajo se desarrolla la ingeniería básica de una planta de producción de 140.000 toneladas anuales de BTX (benceno, tolueno y xileno) empleando etanol como materia prima.

En primer lugar, se realiza una introducción en la que se expone la situación actual de los BTX y un breve análisis de mercado que servirá de ayuda para fijar la producción de la planta. A continuación, se exponen los principales métodos de producción de BTX en la actualidad, además de otros métodos no convencionales. Entre ellos, se explica con más detalle la ruta de obtención de BTX a partir de etanol, concretamente las características del reactor, en el que se emplea un catalizador de zeolita HZSM-5 dopada con galio, que permite obtener una conversión de etanol del 96% y una selectividad a BTX del 73%.

Posteriormente, se presenta el diagrama de flujo de la instalación, considerando varios sistemas alternativos de separación y justificando la elección de los equipos incluidos en el PFD definitivo. En cuanto a los cálculos realizados, cabe destacar que se han usado los softwares "*Aspen Plus*" y "*Excel*". El primero ha permitido resolver los balances de materia y energía de la planta, además de diseñar los equipos involucrados en el proceso. Tras realizar estos cálculos, se obtiene un rendimiento a productos del 70%, es decir, se producen 70 kg de BTX por cada 100 kg de etanol alimentado a la planta.

Por otro lado, el "*Excel*" se ha empleado en la elaboración del estudio económico, donde se estima, mediante correlaciones, la inversión inicial requerida por la instalación y se estudia la viabilidad económica del proyecto a través del VAN (Valor Presente Neto). Para ello, se analiza cómo afecta a este indicador económico la variación del precio de la materia prima y los productos obtenidos en la planta. Así, se consigue realizar una primera estimación de la viabilidad económica de la instalación, obteniendo un VAN de 41 millones de euros para una vida útil de la planta de 30 años, considerando un precio de medio del etanol y los BTX.

Abstract

This project develops the basic engineering of a BTX (benzene, toluene and xylene) production plant using ethanol as raw material, with a capacity of 140,000 tons per year.

Firstly, current situation of BTXs and a brief analysis of the market are presented, which will be helpful to fix the production of the plant. After that, BTXs main production methods are explained, as well as other non-conventional methods. Among them, the route which leads to obtain BTX from ethanol is explained in more detail, these aromatic compounds are produced in a reactor with a gallium-doped HZSM-5 zeolite catalyst. Thanks to this catalyst, is it possible to achieve a 96% ethanol conversion and a 73% BTX yield.

Then, the flowsheet of the installation is presented, considering several alternative separation systems and justifying the election of the equipment included in the final PFD. Regarding the calculations, *"Aspen Plus"* and *"Excel"* softwares have been employed. The first one leads to solve mass and energy balances and to design the equipments involved in the process. A product yield of 70% is obtained, 100 kg of ethanol is required to produce 70 kg of BTX

On the other hand, *"Excel"* is used to study the process economics, where the initial investment required is estimated through correlations and the project viability is studied through the NPV (Net Present Value). To this end, the variation of this economic indicator in the price of the raw material and the products is analysed. Thus, a first estimate of the project profitability is made, obtaining an NPV of 41 million euros for a useful life of the plant of 30 years, considering an average price of ethanol and BTX.

Índice

| | |
|---|-------------|
| Resumen | vii |
| Abstract | ix |
| Índice | xi |
| Índice de Tablas | xiii |
| Índice de Figuras | xv |
| 1 Introducción | 17 |
| 1.1 <i>Objetivos y alcance</i> | 17 |
| 1.2 <i>Aplicaciones</i> | 17 |
| 1.3 <i>Localización</i> | 19 |
| 1.4 <i>Mercado y producción</i> | 21 |
| 1.4.1 Mercado de etanol | 21 |
| 1.4.2 Mercado de BTX | 22 |
| 1.4.3 Producción | 24 |
| 2 Rutas de producción de aromáticos | 25 |
| 2.1 <i>Rutas convencionales</i> | 25 |
| 2.1.1 BTX por coquizado de carbon tipo hulla [20] | 25 |
| 2.1.2 BTX por reformado catalítico [13, 21] | 27 |
| 2.1.3 BTX por craqueo con vapor o steam cracking [23] | 29 |
| 2.2 <i>Rutas no convencionales</i> | 31 |
| 2.2.1 BTX a partir de etanol | 31 |
| 2.2.2 Otros | 35 |
| 3 Descripción del proceso | 37 |
| 3.1.1 Otras alternativas del sistema de separación | 46 |
| 4 Simulación del proceso | 50 |
| 4.1 <i>Métodos termodinámicos</i> | 50 |
| 4.2 <i>Modelado de los equipos</i> | 52 |
| 4.2.1 Reactor | 52 |
| 4.2.2 Intercambiadores de calor | 53 |
| 4.2.3 Extractores | 53 |
| 4.2.4 Columnas de destilación | 54 |
| 4.3 <i>Resultados</i> | 56 |
| 4.4 <i>Análisis de sensibilidad</i> | 57 |
| 5 Estudio económico | 60 |
| 5.1 <i>Coste equipos</i> | 60 |
| 5.2 <i>Coste de capital</i> | 64 |
| 5.3 <i>Viabilidad económica</i> | 65 |
| 6 Conclusiones | 68 |
| Referencias | 69 |

| | |
|--|-----------|
| Anexo I: PFD | 73 |
| Anexo II: Balances de materia y energía | 74 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Composición del aceite ligero de hornos de coque [5] | 26 |
| Tabla 2. Distribución de productos a la salida del reactor en función de la alimentación [23]. | 30 |
| Tabla 3. Conversión y selectividad obtenida empleando zeolitas dopadas con distintos metales [18]. | 32 |
| Tabla 4. Actividad catalítica a 400 °C sobre 0,2 g de catalizador de zeolita H-ZSM-5 dopada con Ga (Si/Al ₂ =29) [18]. | 33 |
| Tabla 5. Productos obtenidos a la salida del reactor con una alimentación de 100 kmol/h de etanol [18]. | 38 |
| Tabla 6. Especificaciones de los productos requeridas [34, 35, 36]. | 38 |
| Tabla 7. Puntos de ebullición de los compuestos a separar [37]. | 39 |
| Tabla 8. Azeótropos binarios presentes en la mezcla a presión atmosférica [37]. | 40 |
| Tabla 9. Azeótropos ternarios presentes en la mezcla a presión atmosférica [37]. | 40 |
| Tabla 10. Momento dipolar de los compuestos a separar (aquellos que no aparecen en esta tabla son apolares) [37]. | 46 |
| Tabla 11. Compuestos que aparecen en el proceso. | 50 |
| Tabla 12. Datos introducidos para la simulación de los extractores. | 54 |
| Tabla 13. Recuperación de los componentes clave en las columnas de destilación. | 55 |
| Tabla 14. Calor aportado en los intercambiadores de calor. | 56 |
| Tabla 15. Resultados de la simulación de las columnas de destilación. | 56 |
| Tabla 16. Especificaciones de los productos requeridas y conseguidas [34, 35, 36]. | 57 |
| Tabla 17. Rendimiento a productos. | 58 |
| Tabla 18. Servicios empleados para abastecer el proceso. | 58 |
| Tabla 19. Consumo de energía por kg/h de p-xileno. | 59 |
| Tabla 20. Capacidad o tamaño y rango de las correlaciones [49, 50]. | 60 |
| Tabla 21. Parámetros característicos Ki [49, 50]. | 60 |
| Tabla 22. Factor de corrección por material [51]. | 61 |
| Tabla 23. Capacidad y rango de las correlaciones empleadas [52, 53]. | 61 |
| Tabla 24. Parámetros de las correlaciones de BOEHM [52, 53]. | 62 |
| Tabla 25. Índices de CEPCI [54, 55]. | 62 |
| Tabla 26. Coste de los equipos de la planta. | 63 |
| Tabla 27. Coste de capital. | 64 |
| Tabla 28. Precio de BTX y parafinas [57]. | 65 |
| Tabla 29. Coste utilities [61]. | 66 |
| Tabla 30. Resultados del VAN en millones de euros. | 66 |
| Tabla 31. Resolución de los balances de materia y energía I. | 74 |
| Tabla 32. Resolución de los balances de materia y energía II. | 75 |

| | |
|--|----|
| Tabla 33. Resolución de los balances de materia y energía III. | 76 |
| Tabla 34. Resolución de los balances de materia y energía IV. | 77 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Principales aplicaciones del benceno [1]. | 17 |
| Figura 2. Producción de poliestireno a partir de benceno [3]. | 18 |
| Figura 3. Producción de PET a partir de p-xileno. | 18 |
| Figura 4. Principales aplicaciones del xileno [1]. | 19 |
| Figura 5. Plantas de producción de bioetanol en Europa 2017 [8]. | 20 |
| Figura 6. Mapa de refinerías en Europa 2017 [9]. | 20 |
| Figura 7. Producción global de benceno por país o región [10]. | 22 |
| Figura 8. Producción de etanol en Europa 2007 – 2017 [10]. | 22 |
| Figura 9. Producción global de benceno 2016 – 2019 [11]. | 23 |
| Figura 10. Producción global de p-xileno 2016 – 2019 [11]. | 23 |
| Figura 11. Demanda de benceno en China 2005 – 2025 [13]. | 24 |
| Figura 12. Proceso de extracción del aceite ligero [20]. | 25 |
| Figura 13. Proceso de separación del aceite ligero [20]. | 26 |
| Figura 14. Proceso de producción de BTX por reformado catalítico [22]. | 27 |
| Figura 15. Proceso sulfolane [6]. | 28 |
| Figura 16. Unidad Parex-Sorbex [13]. | 29 |
| Figura 17. Diagrama de bloques craqueo con vapor [23]. | 31 |
| Figura 18. Esquema de reacción [18]. | 31 |
| Figura 19. Efecto de la acidez de la zeolita HZSM-5 sobre la distribución de hidrocarburos. Condiciones de reacción: 350 °C, 30 bar y 15 h ⁻¹ [27]. | 33 |
| Figura 20. Disminución de la selectividad a BTX (%) frente a la masa de catalizador perdida (%) tras 450 minutos de reacción a 400 °C y con 0,2 g de catalizador. | 34 |
| Figura 21. Diagrama de bloques del proceso. | 37 |
| Figura 22. Etapa de reacción y separación de fases. | 41 |
| Figura 23. Diagrama Txy agua-etanol [37]. | 41 |
| Figura 24. Esquema de T-101 y T-102 | 42 |
| Figura 25. Esquema separación de hidrocarburos I. | 43 |
| Figura 26. Diagrama Txy benceno-hexano [37]. | 43 |
| Figura 27. Esquema separación hidrocarburos II. | 44 |
| Figura 28. Diagrama de procesos del sistema de separación. | 45 |
| Figura 29. Diagrama de procesos del sistema de separación modificado. | 45 |
| Figura 30. Sistema alternativo de separación 1. | 47 |
| Figura 31. Sistema alternativo de separación 2. | 48 |
| Figura 32. Curvas de residuos de la mezcla benceno, tolueno y etanol [37]. | 48 |

| | |
|---|----|
| Figura 33. Sistema alternativo de separación 3. | 49 |
| Figura 34. Primeros pasos para seleccionar el método termodinámico [47]. | 51 |
| Figura 35. Métodos termodinámicos para componentes polares no electrolíticos [47]. | 52 |
| Figura 36. Producción anual de BTX variando el etanol alimentado a la planta. | 57 |
| Figura 37. Consumo de utilities (kW) en función del etanol alimentado a la planta (kg/h). | 59 |
| Figura 38. Variación del VAN (M€) en función del coste capital (M€). | 67 |
| Figura 39. PFD de la instalación. | 73 |

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivos y alcance

El objetivo de este proyecto es analizar la viabilidad técnico-económica de producir benceno, tolueno y xileno (BTX) empleando como materia prima etanol/bioetanol, en lugar de combustibles fósiles como el petróleo.

El alcance del proyecto comprende:

- Un análisis de los actuales métodos de producción de aromáticos y el estudio del mercado de los distintos compuestos que intervienen en la instalación, ya sean materias primas o productos.
- La elaboración de un diagrama de flujo (PFD) que represente el proceso descrito, quedando fuera del alcance la realización del P&ID, y los conceptos relacionados con la instrumentación y el control de la planta.
- La resolución de los balances de materia y energía de las corrientes mencionadas en el PFD mediante el software "*Aspen plus*". No forma parte del alcance del proyecto la simulación de los equipos relacionados con la separación de los isómeros del xileno.
- El diseño de los equipos de la instalación.
- El análisis económico del proceso en el que se realiza una primera estimación de la viabilidad del proyecto.

1.2 Aplicaciones

Actualmente, los aromáticos son compuestos esenciales en la industria petroquímica, la gran mayoría se utiliza como materia prima en la producción de polímeros, por lo que son productos que forman parte de nuestras vidas. Como ya se ha dicho, los más demandados son los BTX (benceno, tolueno y xileno).

El benceno se emplea como materia prima en varios procesos petroquímicos, se puede utilizar en la producción de cumeno, ciclohexano, anilina o lineal alquil benceno (LAB). Aunque se usa, principalmente, para obtener poliestireno a partir de etilbenceno (Figura 1, Figura 2).

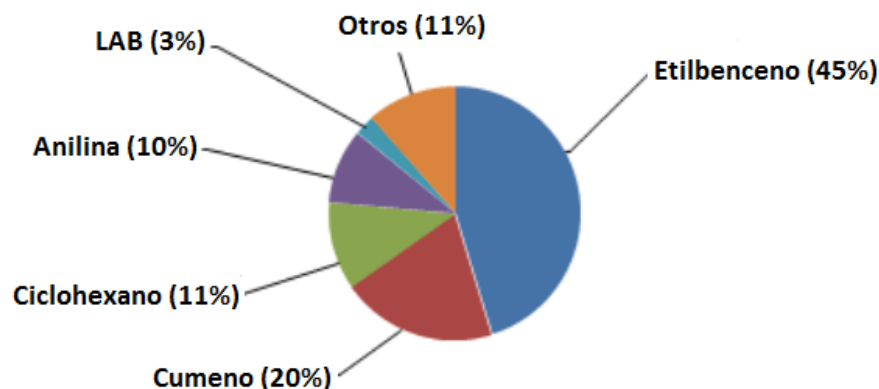


Figura 1. Principales aplicaciones del benceno [1].

El poliestireno es un polímero que tiene numerosas aplicaciones en nuestra vida cotidiana [2]:

- Puede emplearse en la fabricación de objetos como: carcasas de televisores, impresoras, interiores de frigoríficos, cajas de CDs, cajas de huevos...
- También se utiliza en la elaboración de envases desechables de productos lácteos, aprovechando así una propiedad exclusiva de este polímero: su secabilidad.
- En algunos casos se utiliza como aislante térmico y acústico
- Además, se emplea en la elaboración de indumentaria deportiva. Por ejemplo, gracias a que este

material es capaz de flotar en el agua se usa en la fabricación de chalecos salvavidas y otros artículos de deportes acuáticos. También tiene propiedades ligeras y amortiguadoras, por lo que es idóneo para la fabricación de cascos de ciclista o motorista.

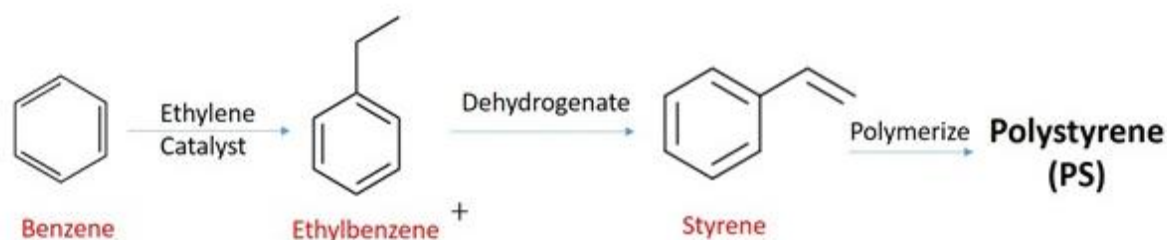


Figura 2. Producción de poliestireno a partir de benceno [3].

En cuanto al xileno, es importante remarcar que este compuesto consta de tres isómeros: p-xileno, m-xileno, o-xileno, que al igual que el benceno, se suelen emplear como productos intermedios en la industria petroquímica: textil, pinturas, plásticos, productos farmacéuticos, explosivos...

El m-xileno se utiliza como materia prima para obtener ácido isoftálico (base de resinas poliésteres insaturadas) e isoftalonitrilo (fabricación de fungicidas) [4, 5].

En cuanto al o-xileno, lo más común es oxidarlo catalíticamente para producir anhídrido ftálico, que se emplea en la fabricación de PVC, fenolftaleína, resinas alquídicas... [4, 5]

Finalmente, el p-xileno se usa como materia prima para la producción tereftalato de dimetilo (DMT) [9] y ácido tereftálico (PTA), que a su vez se utilizan para obtener plásticos industriales y poliésteres.

Concretamente, la mayor parte del p-xileno se destina a la producción de ácido tereftálico, que se emplea como materia prima para obtener tereftalato de polietileno (PET), un material utilizado para la producción del plástico de las botellas (Figura 3, Figura 4) [6]. Esta es, sin duda, la aplicación más importante del xileno, por eso la producción de p-xileno es bastante más interesante que la de sus otros isómeros. Ya que, aunque el precio por tonelada de los isómeros meta y orto es más elevado, su demanda en el mercado es inferior.

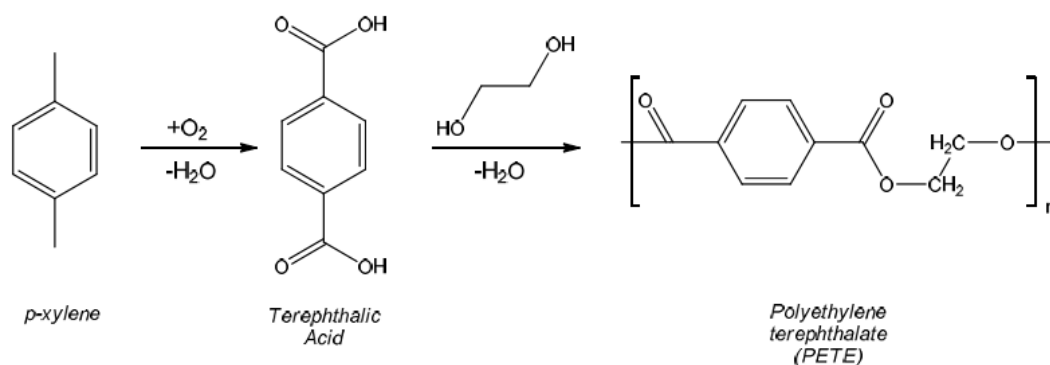


Figura 3. Producción de PET a partir de p-xileno.

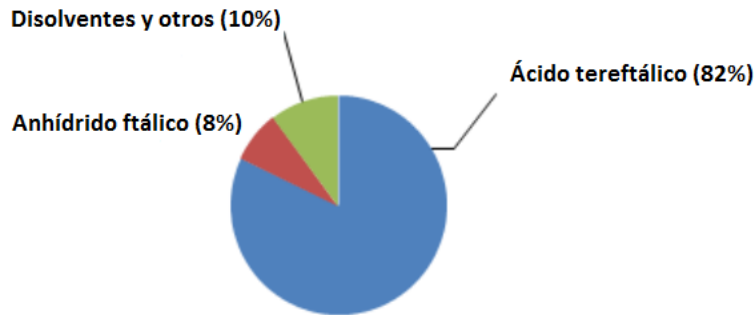


Figura 4. Principales aplicaciones del xileno [1].

Por último, el tolueno es el menos demandado en el mercado. Sin embargo, tiene múltiples aplicaciones, las principales son [7]:

- Se emplea como producto intermedio en la industria petroquímica para obtener otros compuestos orgánicos, principalmente benceno y p-xileno.
- Se añade al pool de gasolinas para incrementar el índice de octano (siempre que las restricciones lo permitan).
- Se utiliza en la elaboración de disolventes para pinturas, revestimientos, caucho y resinas.

1.3 Localización

La localización correcta de una planta industrial es tan importante para su buen éxito como la selección del proceso. La elaboración de un buen estudio para seleccionar la ubicación de una planta suele ser muy costoso, ya que hay que analizar cuidadosamente numerosos factores, no obstante realizarlo de forma inadecuada puede suponer grandes pérdidas en el futuro. A continuación se discuten algunos factores interesantes a considerar, aunque la selección de una ubicación exacta queda fuera del alcance de este proyecto.

Un factor fundamental en la selección de la localización de una planta es el abastecimiento de la materia prima, en este caso bioetanol. Por tanto, resultaría interesante construir la planta cerca de una fábrica de bioetanol ya existente (ya sea de primera o de segunda generación), ya que la necesidad de transportar la materia prima encarece los costes de operación. En la Figura 5 se representan las plantas de producción de bioetanol existentes en Europa en 2017. Una opción interesante sería ubicar la planta cerca de alguno de los puntos señalados en el mapa, ya sea dentro o fuera de España. Como se puede observar, en la zona del norte de Francia y Bélgica existen numerosas plantas de producción de bioetanol.



Figura 5. Plantas de producción de bioetanol en Europa 2017 [8].

Por otro lado, también se puede considerar la facilidad de exportación de los productos obtenidos (hidrocarburos aromáticos) en la elección de su ubicación. Como se explica en apartados posteriores de este documento, una opción interesante sería exportar los hidrocarburos obtenidos a una refinería, donde se llevaría a cabo el tratamiento y la separación de estos productos. En este caso, convendría que la planta estuviera situada cerca de una refinería para abaratar el transporte. En la Figura 6 se muestran las refinerías existentes en Europa en 2017, los puntos rojos representan instalaciones que se encuentran en operación, mientras los grises hacen referencia a aquellas que están paradas.



Figura 6. Mapa de refinerías en Europa 2017 [9].

Otro factor a considerar es la disponibilidad de utilities, especialmente agua, ya que es imprescindible en cualquier industria de procesos. Es necesario estudiar tanto la cantidad como la calidad de la fuente de abastecimiento de agua a lo largo de la vida útil de la instalación. Esta fuente puede ser:

- Pozos (aguas subterráneas), en cuyo caso es importante asegurar el abastecimiento futuro.
- Lagos o ríos, teniendo en cuenta que las condiciones de estas aguas se ven muy afectadas por las variaciones del clima en las estaciones.
- El mar, en este caso no habrá problemas de cantidad, pero es imprescindible contar con un equipo de desalación.

Por lo tanto, la planta podría ubicarse, por ejemplo, cerca de la costa con el propósito de garantizar el abastecimiento de agua.

Además del agua, también se debe garantizar el suministro de gas natural a la planta, puesto que es necesario para calentar alguna corriente del proceso que requiera una temperatura muy elevada y en la producción de vapor y energía eléctrica. Por tanto, es conveniente seleccionar una ubicación con disponibilidad de líneas de tubería de gas natural.

Otro factor a tener en cuenta es el clima de la localización elegida, deben estudiarse los datos climatológicos de años anteriores, prestando especial atención a condiciones severas como huracanes, terremotos o inundaciones. Además, los climas extremadamente fríos estorban la operación de una planta y requiere características especiales en su construcción para proteger los equipos contra la congelación, por lo que los costes de inversión se ven encarecidos. De modo que, si es posible, resultaría más económico construir la planta en un lugar de clima cálido (por ejemplo España), y evitar las ubicaciones con temperaturas muy bajas (por ejemplo Noruega).

En resumen, se puede decir que una buena opción construir la planta en países del sur de Europa como España, Francia o Italia, concretamente en lugares lo más cercanos posibles a plantas de bioetanol y refinerías.

1.4 Mercado y producción

1.4.1 Mercado de etanol

Es importante estudiar la situación en la que se encuentra el mercado de etanol en la actualidad, ya que si no hubiera disponibilidad de esta materia prima no tendría sentido la construcción de una planta industrial de este tipo.

La Figura 7 y la Figura 8 muestran cómo ha evolucionado la producción mundial de etanol entre los años 2007 y 2017. Como se puede observar, ambas gráficas tienen una tendencia ascendente, ya que en 2017 se produjeron unas 80 millones de toneladas de etanol en todo el mundo, más del doble del etanol producido 10 años antes. Además, se prevé que esta tendencia ascendente se mantenga durante los próximos años [10].

Tal y como se puede observar en la Figura 7 los mayores productores de etanol a nivel mundial son Estados Unidos y Brasil, que en 2017 aportaron al mercado el 58% y el 26% del etanol producido en todo el mundo, mientras que en toda Europa se produjo poco más 5%.

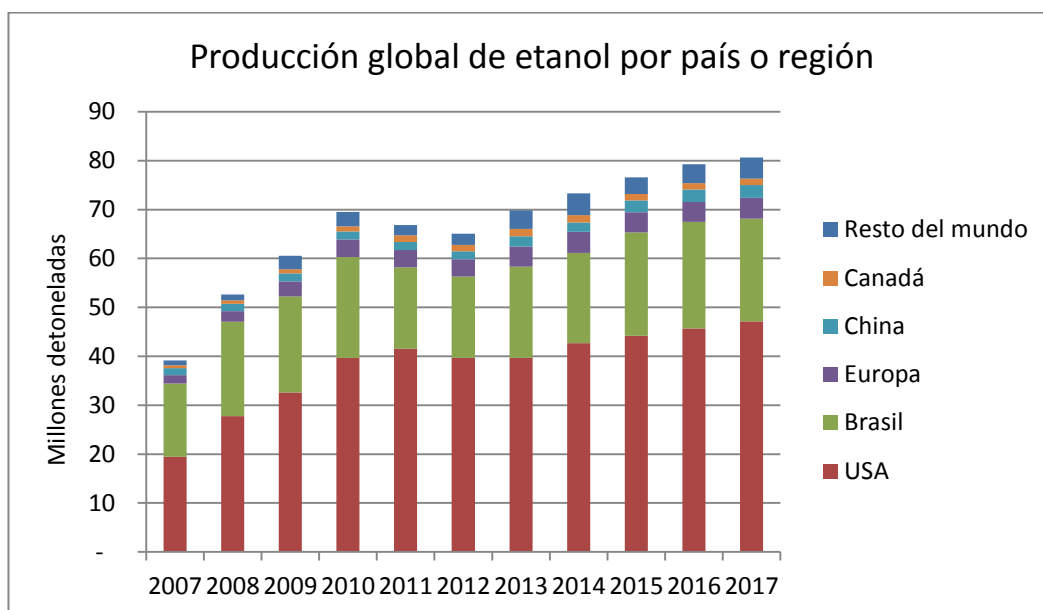


Figura 7. Producción global de benceno por país o región [10].

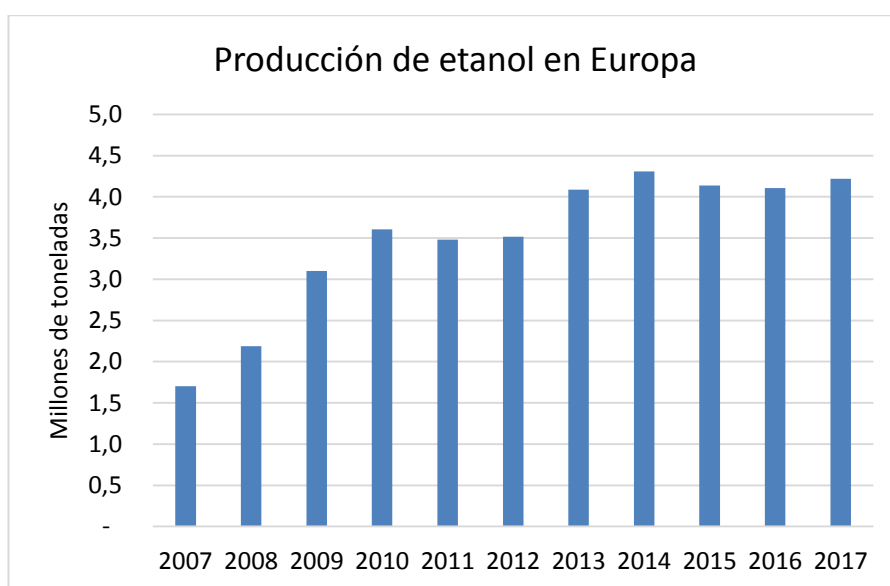


Figura 8. Producción de etanol en Europa 2007 – 2017 [10].

1.4.2 Mercado de BTX

Durante los últimos años, la demanda de estos compuestos ha ido creciendo. En 2012 la producción mundial de BTX fue de 95 millones de toneladas, mientras que en 2016 la producción de benceno y p-xileno ascendió a casi 115 millones de toneladas [1, 11].

En la Figura 9 y la Figura 10 se muestra como, a nivel mundial, la producción de benceno y p-xileno se ha visto incrementada en un 3-4% anual. Este crecimiento se debe al aumento en la demanda de poliestireno y PET, ya que la mayor parte del benceno y el p-xileno se emplea en la producción de estos dos compuestos. En los próximos años se espera que las crecientes aplicaciones del p-xileno y el benceno continúen impulsando el crecimiento del mercado [12].

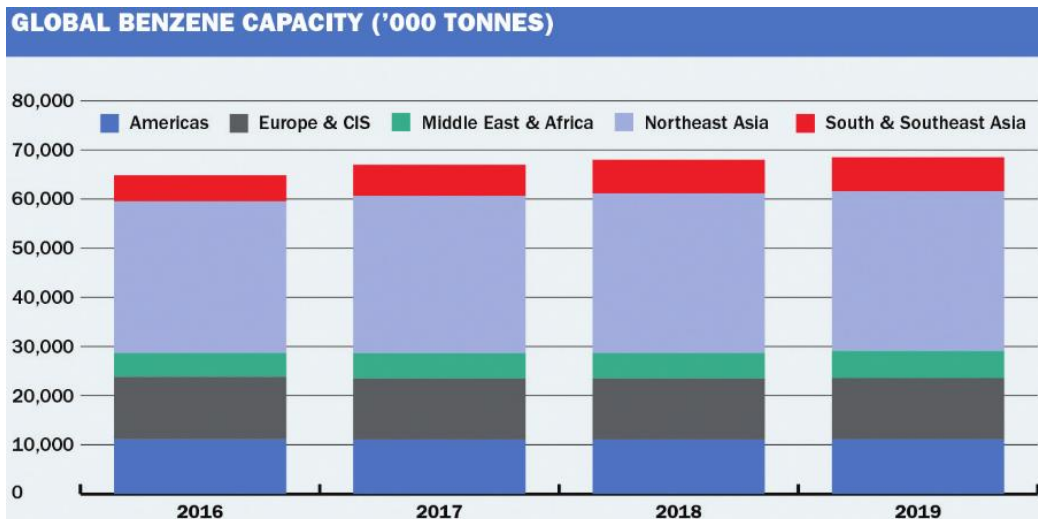


Figura 9. Producción global de benceno 2016 – 2019 [11].

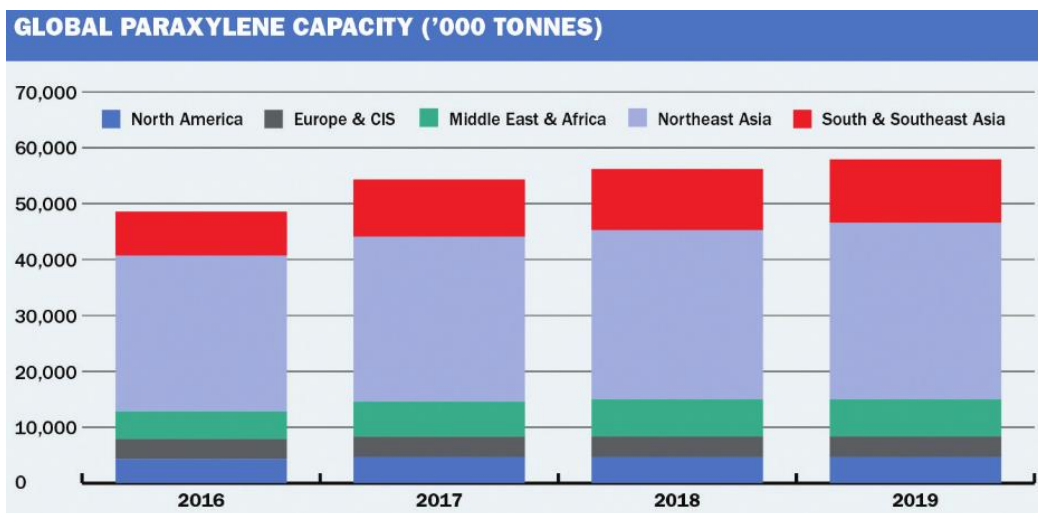


Figura 10. Producción global de p-xileno 2016 – 2019 [11].

Se estima que los beneficios monetarios ofrecidos por los países asiáticos en desarrollo (especialmente China) tendrán un crecimiento positivo en la industria. En la Figura 11 se puede observar como el incremento en la demanda de benceno en China es muy superior al incremento del 3-4% existente a nivel mundial. Por tanto, se puede decir que este crecimiento futuro de los BTX se encuentra estrechamente ligado a al crecimiento de los países asiáticos, especialmente China [1, 11].

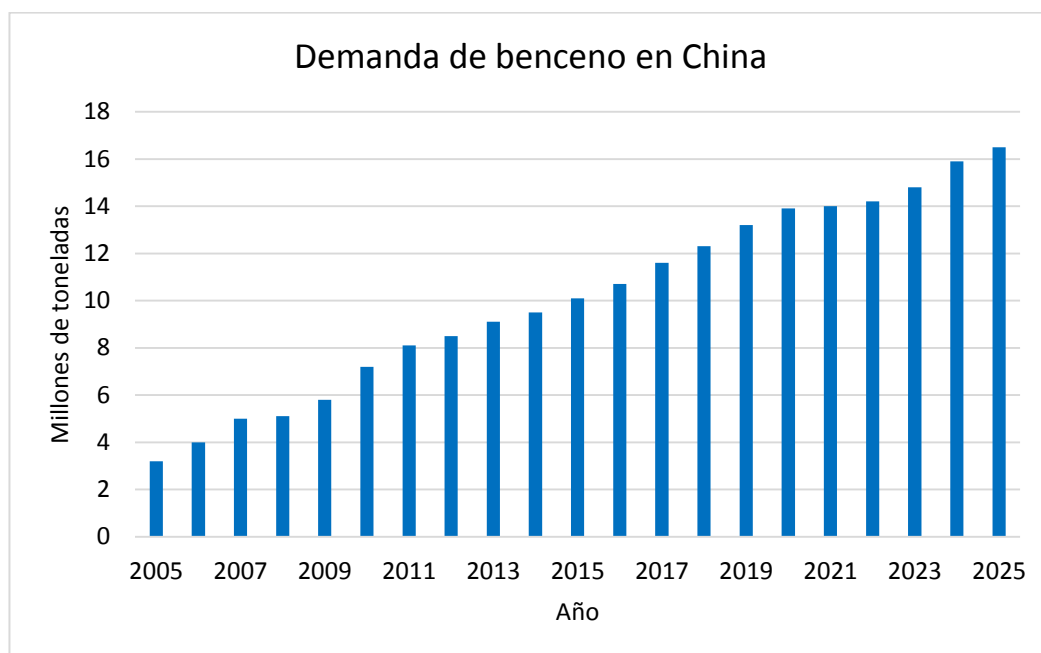


Figura 11. Demanda de benceno en China 2005 – 2025 [13].

1.4.3 Producción

Para fijar la producción de la planta se han tenido en cuenta tres factores:

- La producción de etanol en Europa en 2017 fue de 4,24 millones de toneladas.
- En 2019, la producción europea de benceno y p-xileno fue de aproximadamente 12 y 2,5 millones de toneladas, respectivamente.
- La producción de plantas de benceno y xileno ya existentes: CEPSA cuenta con una planta cuya capacidad de producción es de 286.000 toneladas al año de benceno, mientras que la producción de su nueva planta de p-xileno se encuentra en torno a las 95.000 toneladas anuales [14, 15, 16]. Por otro lado, la planta de REPSOL ubicada en Tarragona tiene una producción algo menor: 290.000 y 38.000 toneladas anuales de benceno y xileno, respectivamente [17].

Considerando estos datos, se ha decidido establecer una producción similar a la de la nueva planta de Huelva, 95.000 toneladas anuales de xileno, con lo que se obtienen 3.656 toneladas de benceno y 42.048 toneladas de tolueno. Para obtener estos resultados, es necesario alimentar a la instalación 200.000 toneladas de etanol aproximadamente, lo que supone casi un 5% de la producción europea de etanol.

A pesar de que la resolución de los balances y el diseño de los equipos se realizará en base a estos datos de producción, se llevarán a cabo más simulaciones alimentando distintas cantidades de etanol a la planta, con el propósito de estudiar la variación provocada en la producción de BTX.

2 RUTAS DE PRODUCCIÓN DE AROMÁTICOS

La mayor parte de los BTX producidos a nivel mundial provienen de las refinerías (reformado catalítico y craqueo con vapor de las naftas), y en menor medida del coquizado del carbón tipo hulla. Es decir, existe una dependencia global de los combustibles fósiles (ya sea crudo o carbón) como materia prima para la producción de BTX. Sin embargo, su continua utilización está asociada a serios problemas medioambientales, y no se puede garantizar su disponibilidad a corto plazo [18].

Esto ha provocado la búsqueda de alternativas renovables para la producción de BTX, entre ellas destaca la obtención de aromáticos a partir de bioetanol. El bioetanol se puede obtener a través de la biomasa, ya sea de primera o de segunda generación. Ésta sería una fuente de energía renovable, cuya combustión no supone un aumento de CO₂ en la atmósfera [19].

A continuación se explican con detalle distintas alternativas para la producción de BTX, ya sean métodos empleados actualmente o alternativas que se encuentran en desarrollo.

2.1 Rutas convencionales

2.1.1 BTX por coquizado de carbon tipo hulla [20]

El aceite ligero del gas de hornos de coque era la principal fuente de BTX en Estados Unidos durante los años 60. Sin embargo, este proceso es considerado una fuente marginal en la industria reciente, ya que actualmente la mayor parte de los BTX se produce en las refinerías.

El aceite ligero se obtiene del gas de los hornos de coque lavando los gases con un aceite que consiste en la fracción de petróleo con puntos de ebullición entre 285 y 350°C. Este lavado se realiza en contracorriente, en dos o más columnas en serie, con el objetivo de alcanzar la máxima dilución del aceite ligero del gas de los hornos en el aceite pajizo.

El aceite con BTX que sale por la última torre se bombea y se calienta hasta llegar a una columna de destilación. Por la parte inferior de la columna se introduce vapor, que asciende realizando una destilación por arrastre que se lleva el aceite ligero con los aromáticos. Los vapores de aceite ligero se separan del agua, se condensan y se llevan a un tanque.

En la Figura 12 se muestra el proceso de extracción de aceite ligero descrito anteriormente.

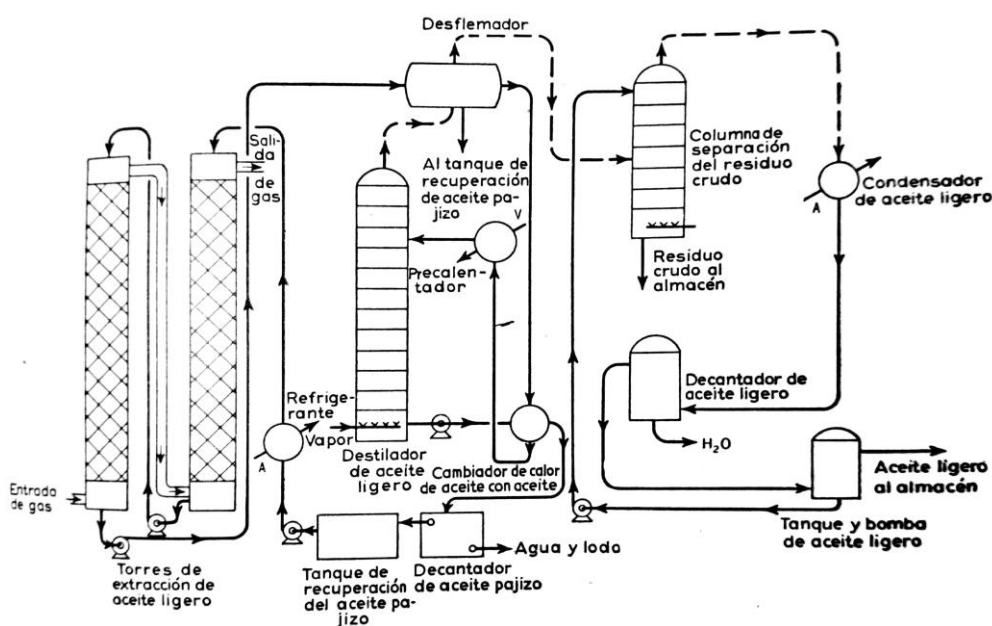


Figura 12. Proceso de extracción del aceite ligero [20].

Una vez se tiene el aceite ligero, es necesario realizar la separación de sus componentes (Figura 13). Esto se hace por destilación y con lavado con ácido sulfúrico.

El aceite ligero se separa en tres fracciones: cabeza, benceno crudo y benceno-tolueno-xileno. Esta última se lava con ácido y luego se vuelve a destilar para conseguir productos comerciales.

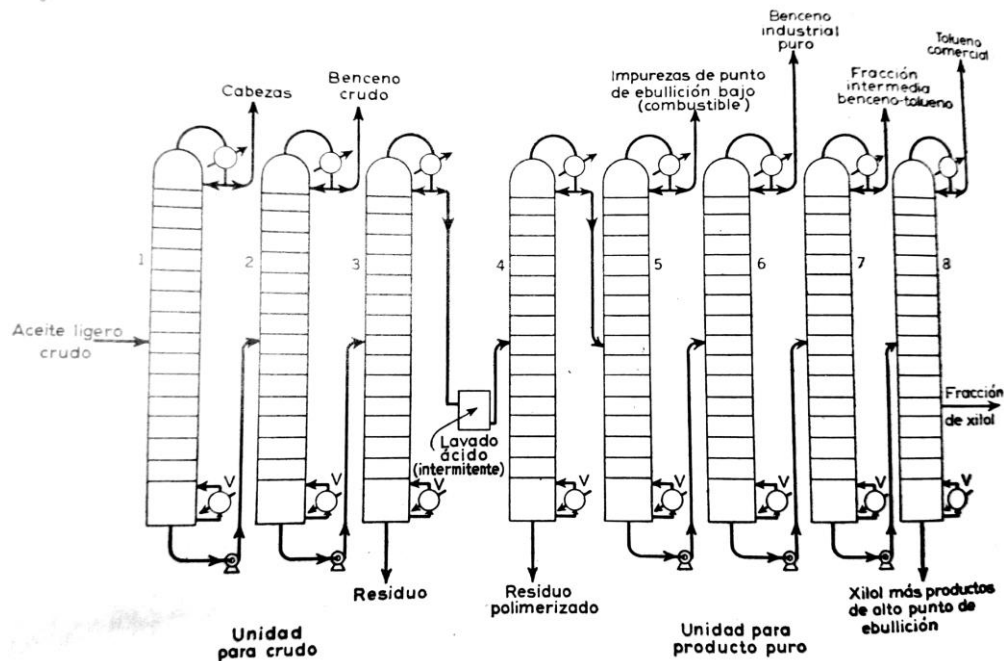


Figura 13. Proceso de separación del aceite ligero [20].

La composición del aceite ligero depende de la calidad de la hulla y de la temperatura de coquificación, cuando esta temperatura es elevada (es lo más común), el aceite ligero contiene poca o ninguna parafina, de lo contrario, el aceite podría contener hasta un 7% en volumen de parafinas.

Si se usa aceite ligero de hornos de coque, la composición típica es la mostrada en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición del aceite ligero de hornos de coque [5]

| Fracción | % Volumen |
|---------------------|-----------|
| Productos de cabeza | 3 |
| Benceno | 65 |
| Tolueno | 14 |
| Xileno y cumeno | 12 |
| Compuestos pesados | 6 |

El principal inconveniente de este proceso es que no tiene un rendimiento muy elevado, ya que se necesitan 80 kg de hulla para obtener un litro de aceite ligero. El componente principal que se produce es el benceno, y aún así, el rendimiento obtenido es de 8,125 litros de benceno por tonelada de hulla.

2.1.2 BTX por reformado catalítico [13, 21]

El reformado catalítico es uno de los principales y más antiguos procesos catalíticos presentes en las refinerías. Persigue dos objetivos claros: la mejora del número de octano en la gasolina y la producción de hidrógeno para uso interno en la refinería. Sin embargo, las limitaciones del contenido en aromáticos en las gasolinas para la automoción y el incremento en la demanda de BTX ha provocado que las unidades de reformado catalítico operen para maximizar la producción de BTX e hidrógeno.

En la Figura 14 se muestra un esquema general del proceso de producción de aromáticos a partir de las naftas del petróleo mediante el reformado catalítico.

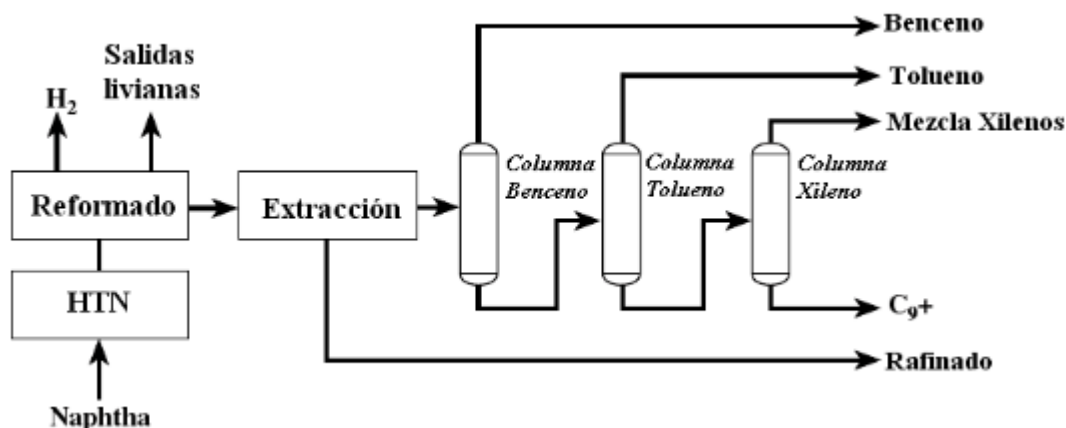


Figura 14. Proceso de producción de BTX por reformado catalítico [22].

En primer lugar, las naftas obtenidas tras la destilación del crudo se introducen en una unidad de hidrotatamiento, donde se eliminan los sulfuros y los nitrógenos, la carga alimentada al reformado catalítico requiere un bajo contenido en azufre (20 – 30 ppm).

En la unidad de reformado los destilados ligeros se tratan en presencia de un catalizador de metal noble soportado en alúmina/zeolita a temperaturas elevadas (500°C) y altas presiones parciales de hidrógeno (4 – 35 bar). En el reactor se dan un conjunto de reacciones que provocan la transformación de n-parafinas en compuestos aromáticos e i-parafinas, así como a la producción de hidrógeno. Aunque también se produce cierto craqueo y una importante producción de coque (desactivación del catalizador) que marcan tanto la operación como el diseño de la unidad.

A lo largo del tiempo, se han patentado numerosas tecnologías de este proceso, con el objetivo de maximizar la producción de aromáticos variando las condiciones de operación de los reactores e investigando nuevos catalizadores. A continuación se mencionan algunos ejemplos de tecnologías licenciadas:

- Platforming (UOP).
- Catalytic reforming (Institut Français du Petrole).
- Magnaforming (Engelhard Industries).
- Powerforming (Exxon Research & Engineering).
- Rheniforming (Chevron Research Co.).
- Ultraforming (Standard Oil of Indiana).

El efluente obtenido en el reformado catalítico suele contener un 80 – 90 % en peso de aromáticos, mientras que el resto de la fracción son compuestos no deseados como parafinas, olefinas o naftenos. Por tanto, es necesario extraer estos aromáticos de la mezcla de hidrocarburos para después llevar a cabo su separación por fraccionamiento en secuencia directa y obtener benceno, tolueno y xileno por separado (Figura 14).

Para realizar la extracción de los compuestos aromáticos se emplean solventes líquidos, existiendo tres tipos básicos de sistemas de extracción con solventes:

- Destilación azeotrópica. Se utiliza un solvente con bajo punto de ebullición y afinidad con los compuestos no aromáticos. El solvente es destilado y extraído por la parte superior de la columna junto con el refinado (no aromáticos).
- Destilación extractiva. Se emplea un solvente con alto punto de ebullición y afinidad con los aromáticos. De modo que los no aromáticos son destilados por cabeza, mientras que el fondo estará constituido por el solvente y los aromáticos.
- Extracción líquido-líquido. Se utiliza un solvente que presente alta solubilidad con los compuestos aromáticos. De este modo, una columna de lixiviación permite separar los no aromáticos de los aromáticos y el solvente.

En general, las extracciones líquido-líquido presentan mayores costes de inversión y operación, pero producen un mayor rendimiento en la extracción de BTX y es el método más popular en la actualidad. Concretamente, la tecnología más empleada en esta extracción es el proceso sulfolane, licenciado por la UOP (Figura 15).

Este proceso recibe este nombre debido a que el sulfolano es el disolvente empleado en el extractor, como se ha dicho anteriormente, en este equipo el sulfolano capta los aromáticos y los no aromáticos más ligeros.

A continuación, el efluente del extractor se hace pasar por dos columnas, en la primera (stripper) se eliminan los no aromáticos ligeros, que se vuelven a introducir en el extractor para evitar que los no aromáticos pesados pasen al stripper. En la segunda torre (recovery) se recupera el sulfolano con el objetivo de recircularlo y volver a utilizarlo en el extractor.

Después, los aromáticos se tratan en unas torres de arcilla para eliminar las olefinas mediante un lavado ácido, estas reaccionan con la arcilla en fase líquida formando compuestos pesados que se eliminarán en el posterior fraccionamiento.

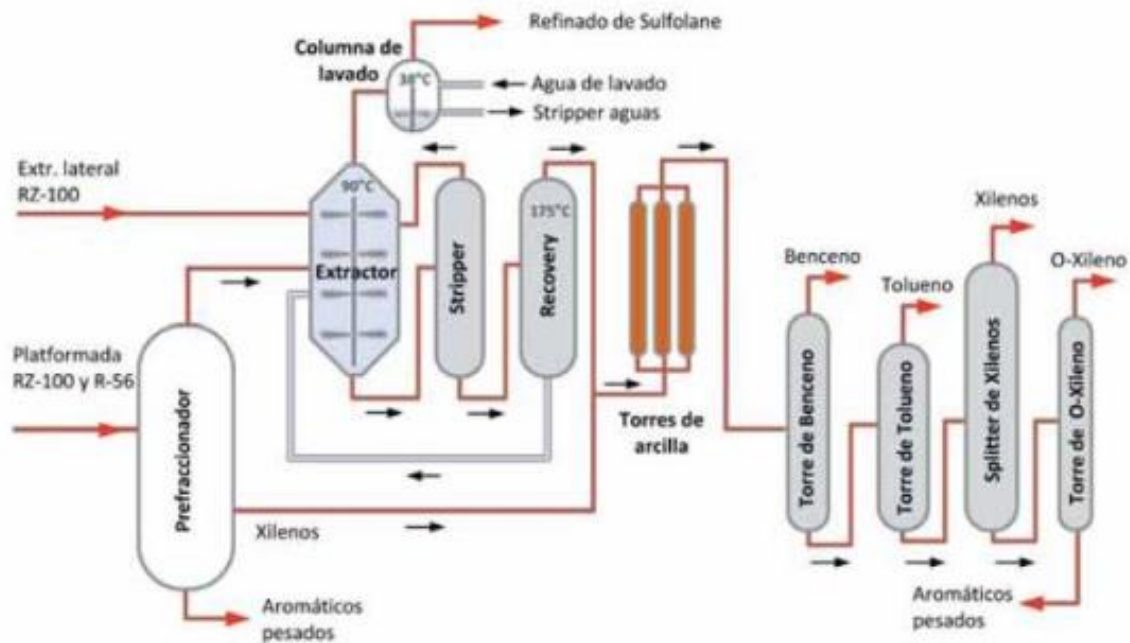


Figura 15. Proceso sulfolane [6].

Una vez eliminados los hidrocarburos no deseados, el benceno, tolueno y xileno se separan por destilación en secuencia directa con facilidad. Sin embargo, el proceso de separación de los distintos isómeros del xileno es mucho más costoso, debido a su similitud en los puntos de ebullición.

Nuevamente, existen diversas tecnologías para llevar a cabo esta separación, aunque debido a la elevada demanda actual de p-xileno, el proceso Parex-Sorbex licenciado por la UOP (Figura 16) es el método más utilizado, ya que permite operar en continuo y logra conseguir una pureza superior al 99,5%p/p. En estos procesos se emplea un lecho sólido basado en zeolitas. De modo que el adsorbente deja pasar únicamente el p-xileno, mientras que el desorbente es un compuesto capaz de lavar el lecho y extraer el p-xileno.

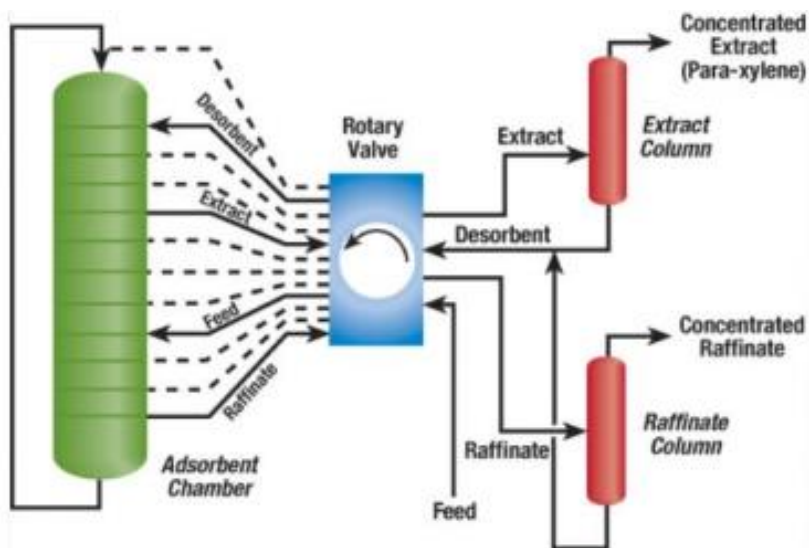


Figura 16. Unidad Parex-Sorbex [13].

2.1.3 BTX por craqueo con vapor o steam cracking [23]

El craqueo con vapor o steam cracking es un proceso que consiste en la rotura de cadenas de hidrocarburos y/o su deshidrogenación sin presencia de catalizador.

La alimentación de este tipo de plantas puede ser etano, propano, naftas o incluso petrolíferos más pesados en función de los productos deseados. Si por ejemplo, se quiere obtener una elevada selectividad a etileno o propileno, es conveniente que la alimentación a esta unidad sea etano o propano, respectivamente. Si por el contrario, se desea maximizar la selectividad a aromáticos, como en este caso, es necesario recurrir a alimentaciones más pesadas, como las naftas (corte del crudo de 90 a 180°C). En la Tabla 2 aparecen los rendimientos típicos obtenidos en el reactor de estas plantas en función de los compuestos empleados como alimentación. Como se puede observar, en el mejor de los casos se puede alcanzar un rendimiento a aromáticos en torno al 15%. Cabe destacar que hay más parámetros que afectan a la conversión y la selectividad como el tiempo de residencia en el reactor y la temperatura y presión de operación.

Tabla 2. Distribución de productos a la salida del reactor en función de la alimentación [23].

| Property | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | n-C ₄ H ₁₀ | Light naphtha | Light AGO | HVGO |
|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| boiling range, °C | | | | 35–150 | 185–335 | 360–540 |
| steam/HC, wt/wt | 0.30 | 0.30 | 0.40 | 0.50 | 0.75 | 0.75 |
| yields, wt% | | | | | | |
| H ₂ | 3.93 | 1.56 | 1.17 | 1.00 | 0.63 | 0.65 |
| CH ₄ | 3.82 | 25.30 | 21.70 | 18.00 | 11.20 | 12.60 |
| C ₂ H ₂ | 0.43 | 0.64 | 0.78 | 0.95 | 0.47 | 0.33 |
| C ₂ H ₄ | 53.00 | 39.04 | 39.20 | 34.30 | 26.50 | 29.00 |
| C ₂ H ₆ | 35.00 | 3.94 | 3.02 | 3.80 | 3.40 | 3.70 |
| C ₃ H ₄ | 0.06 | 0.53 | 1.15 | 1.02 | 0.80 | 0.95 |
| C ₃ H ₆ | 0.89 | 11.34 | 15.34 | 14.10 | 13.40 | 13.10 |
| C ₃ H ₈ | 0.17 | 5.00 | 0.16 | 0.35 | 0.25 | 0.24 |
| C ₄ H ₆ | 1.19 | 4.50 | 4.08 | 4.45 | 5.00 | 5.00 |
| C ₄ H ₈ | 0.18 | 0.80 | 1.69 | 3.70 | 3.70 | 3.40 |
| C ₄ H ₁₀ | 0.22 | 0.09 | 4.00 | 0.20 | 0.10 | 0.07 |
| C ₅ | 0.27 | 1.61 | 1.38 | 2.10 | 2.75 | 1.90 |
| C ₆ –C ₈ | 0.39 | 0.31 | 1.45 | 0.80 | 1.20 | 1.40 |
| benzene | 0.37 | 2.74 | 2.48 | 6.40 | 6.90 | 7.30 |
| toluene | 0.08 | 0.67 | 0.52 | 2.30 | 3.20 | 3.65 |
| xylene + ethylbenzene | 0.00 | 0.09 | 0.20 | 0.21 | 1.30 | 1.10 |
| styrene | 0.00 | 0.51 | 0.23 | 0.75 | 0.79 | 0.65 |
| C ₉ –205°C | 0.00 | 0.93 | 0.87 | 1.40 | 2.96 | 2.90 |
| fuel oil | 0.00 | 0.40 | 0.58 | 4.17 | 15.45 | 12.06 |
| <i>Total</i> | <i>100.00</i> | <i>100.00</i> | <i>100.00</i> | <i>100.00</i> | <i>100.00</i> | <i>100.00</i> |

En la Figura 17 se muestra un diagrama de bloques simplificado de una planta típica de craqueo con vapor, aunque este diagrama variará en función de los objetivos de cada planta.

La alimentación a la planta se mezcla con vapor de media presión con el propósito de evitar la formación de coque en el interior del reactor y durante el precalentamiento previo. Antes de ser introducida en el reactor, es necesario precalentar esta corriente hasta 500-680°C de forma rápida para evitar su degradación.

A continuación, la corriente se alimenta al reactor, un horno tubular especial llamado cracker que opera a altas temperaturas (750-875°C) con bajos tiempos de residencia (0,1-0,5 s). En el interior de los tubos del horno se producen las principales reacciones, que son fuertemente endotérmicas, por lo que el control de la temperatura en este equipo es de vital importancia. El aporte de calor se realiza a través de los quemadores del horno.

La corriente de salida del horno se hace pasar por una o dos etapas de intercambio de calor para recuperar su calor sensible y se alimenta a una columna fraccionadora para separar la corriente más pesada, ésta contiene, entre otras cosas, benceno, tolueno y xileno. Sin embargo, aunque estos compuestos pueden separarse para su posterior venta, en muchos casos no se lleva a cabo su separación, si no que la corriente se introduce directamente en el pool de gasolinas. El destino de esta corriente dependerá de los objetivos de producción de la planta.

Posteriormente, es necesario eliminar los gases ácidos como el H₂S o el CO₂ mediante un lavado con sosa u otras técnicas como absorción con aminas. Una vez eliminados los contaminantes, se procede a la separación de los compuestos más ligeros mediante varias etapas, comenzando por el componente con menor punto de ebullición, el metano. Posteriormente se separan los hidrocarburos C₂, C₃ y C₄, por ese orden. El destino de cada uno de estos compuestos depende de los objetivos de producción de la planta. Habitualmente este tipo de unidades tiene como propósito obtener como producto las olefinas ligeras para su posterior comercialización, mientras que las parafinas y los hidrocarburos C₅+ suelen ser recirculados al reactor.

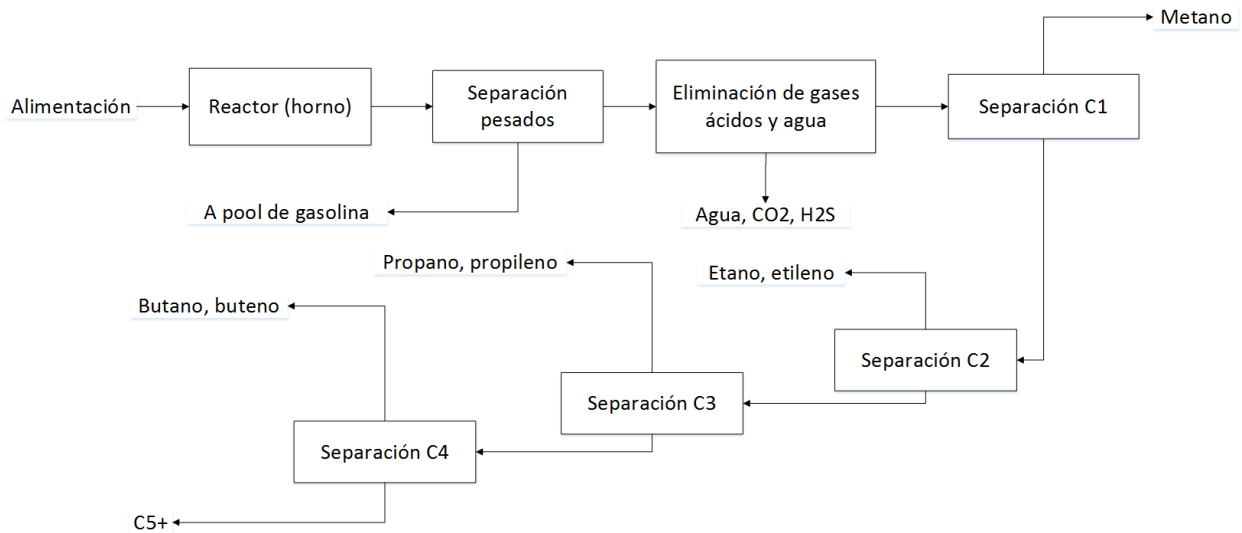


Figura 17. Diagrama de bloques craqueo con vapor [23].

2.2 Rutas no convencionales

Además de los métodos explicados anteriormente, existen otras rutas no convencionales para obtener BTX. Este proyecto tiene como objetivo estudiar la viabilidad técnica y económica de una de estas rutas alternativas, que consiste en producir estos compuestos aromáticos empleando etanol como materia. A continuación se explican algunos detalles de este proceso: reacciones que se dan, subproductos obtenidos, catalizadores investigados y condiciones en las que deben darse estas reacciones. Además, se expone una breve descripción de otras rutas alternativas.

2.2.1 BTX a partir de etanol

En la Figura 18 se muestra un esquema con las distintas reacciones que tienen lugar en el interior del reactor empleando catalizadores compuestos por zeolitas, dopadas con un metal u otro en función del producto deseado, esto se explicará con más detalle en el siguiente apartado [18].

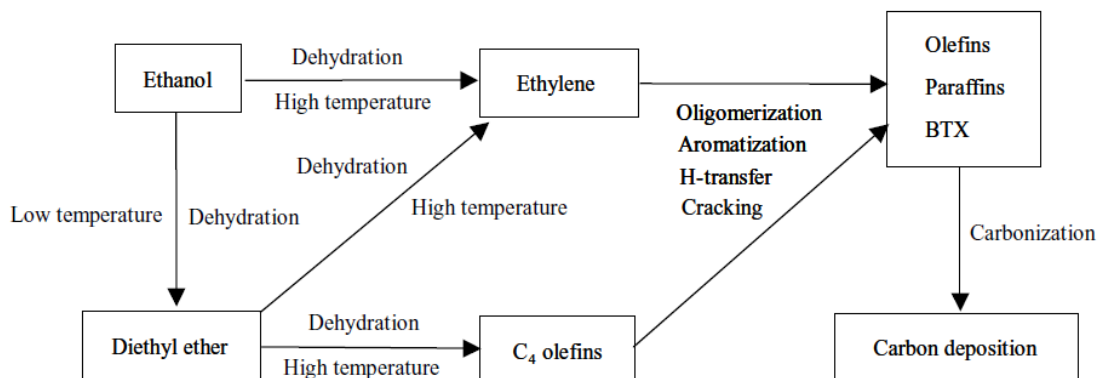


Figura 18. Esquema de reacción [18].

A bajas temperaturas (por debajo de 400 °C) tan solo se da la reacción de formación de dietiléter (DEE) por deshidratación de etanol. Sin embargo, una temperatura de reacción más alta (400°C) favorece la formación de etileno, ya sea por medio de la deshidratación de etanol o DEE. Además, el DEE también puede reaccionar para dar olefinas C4 (butenos).

Posteriormente, el etileno y los butenos reaccionan para dar parafinas, olefinas y BTX mediante reacciones de oligomerización, aromatización, transferencia de hidrógeno y craqueo.

Por último, hay que tener en cuenta que, si las condiciones de operación no son favorables, pueden darse reacciones de carbonización no deseadas. Éstas provocan deposición de coque en el catalizador, lo que favorece su desactivación.

2.2.1.1 Catalizador

De acuerdo con el estudio realizado por Inaba et al. [18] los catalizadores que mejor conversión y selectividad presentan son las zeolitas HZSM-5 dopadas con metales. En la Tabla 3 se recogen los catalizadores analizados por estos autores junto a la conversión y la selectividad a BTX alcanzada por cada uno de ellos.

En esta ocasión se ha decidido emplear como catalizador la zeolita HZSM-5 (29) dopada con galio (siendo el número entre paréntesis la relación Si/Al₂) (Tabla 4). Esto se debe a que el galio es el metal que mejores resultados presenta en lo referido a selectividad a BTX con diferencia (por encima del 70%), y además la conversión obtenida se encuentra en la media del resto de metales analizados [19, 24].

En el caso de que los productos deseados no sean los BTX, la zeolita se puede dopar con otros metales. Por ejemplo, si se utiliza cromo, hierro o níquel se puede lograr alta selectividad a olefinas C₃+ y parafinas. Si, por el contrario, se pretende producir etileno, con el magnesio se consiguen buenos resultados [18, 19].

Tabla 3. Conversión y selectividad obtenida empleando zeolitas dopadas con distintos metales [18].

| Metal con el que se dopa la zeolita | Conversion (% etanol) | Selectividad a BTX (% carbono) |
|-------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Mg | 36,90 | 0,00 |
| Cr | 93,85 | 41,59 |
| Fe | 96,96 | 51,15 |
| Co | 94,82 | 10,20 |
| Ni | 95,56 | 38,75 |
| Cu | 90,06 | 4,53 |
| Ga | 93,39 | 73,58 |
| Ru | 91,48 | 55,35 |
| Rh | 94,04 | 55,16 |
| Pd | 92,89 | 60,83 |
| Ag | 97,09 | 32,68 |
| Re | 98,58 | 23,30 |
| Ir | 91,5 | 57,36 |
| Pt | 98,45 | 50,74 |
| Au | 92,88 | 56,84 |

Tabla 4. Actividad catalítica a 400 °C sobre 0,2 g de catalizador de zeolita H-ZSM-5 dopada con Ga (Si/Al₂=29) [18].

| Conversión (% etanol) | |
|--------------------------|-------|
| 93,39 | |
| Selectividad (% carbono) | |
| DEE | 3,86 |
| Etileno | 4,78 |
| Olefinas C3+ | 10,79 |
| Parafinas | 6,98 |
| Benceno | 2,52 |
| Tolueno | 24,49 |
| Xileno | 46,57 |
| BTX | 73,58 |

Otro parámetro de importancia es la acidez del catalizador. Las propiedades ácidas de la zeolita se modifican con la ratio Si/Al₂, una disminución de esta relación supone un aumento de la acidez.

Las zeolitas con mayor acidez son más selectivas a la formación de grandes hidrocarburos, mientras que las que tienen baja acidez favorecen la formación de etileno. Sin embargo, Guisnet et al demostraron que cuanto mayor es la acidez del catalizador, más susceptible es éste a desactivarse por deposición de coque [25, 26].

En la Figura 19 se puede observar el efecto que tiene la acidez de la zeolita sobre la distribución de hidrocarburos a la salida del reactor. Madeira et al. realizaron un estudio empleando catalizadores con distinta acidez, y comprobaron que, un aumento en la ratio Si/Al₂ (menor acidez) provoca un incremento en la selectividad a hidrocarburos más ligeros [27].

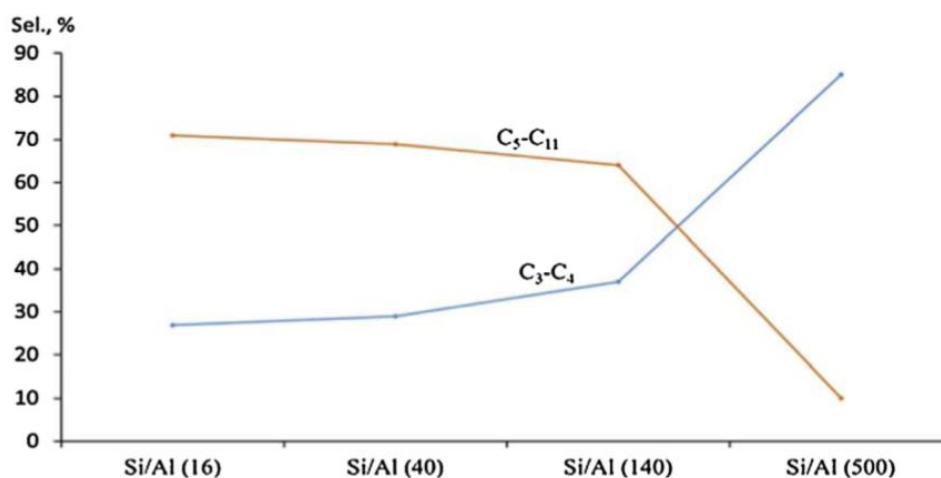


Figura 19. Efecto de la acidez de la zeolita HZSM-5 sobre la distribución de hidrocarburos. Condiciones de reacción: 350 °C, 30 bar y 15 h⁻¹ [27].

Otro aspecto de vital importancia en la elección del catalizador es la deposición de coque y la desactivación. Generalmente, una elevada selectividad a BTX provoca que la formación de coque también sea elevada. Sin embargo, con la zeolita HZSM-5 (29) se obtienen cantidades moderadas de coque [18].

Existe relación entre la selectividad a BTX y la cantidad de coque depositado en el catalizador. En la Figura 20 se muestra la disminución de la selectividad a BTX (diferencia de la selectividad entre 50 y 450 minutos después de comenzar la reacción) frente a la pérdida de peso del catalizador tras 450 minutos medida por termogravimetría.

Cabe destacar que aunque la selectividad cae a medida que pasa el tiempo la conversión de etanol se mantiene prácticamente constante (aumenta la selectividad a etileno) [18].

La pérdida de selectividad con el tiempo depende del metal empleado. En algunos metales, como el rodio y el platino, la deposición de coque es bastante significativa, aunque la pérdida de selectividad no es muy elevada. Por otro lado, la plata muestra una gran pérdida de selectividad, siendo la deposición de coque pequeña en comparación con la zeolita sin dopar. Es importante tener en cuenta que estos metales tienen un elevado coste (especialmente el platino y el rodio), por lo que su utilización puede afectar de forma considerable a la economía del proceso.

En cuanto al galio, a pesar de ser el metal que mejor selectividad muestra hacia los BTX, cabe destacar que la desactivación es más severa que usando la zeolita original, ya que la pérdida de selectividad es mayor. Este factor deberá ser estudiado rigurosamente en el futuro, será de vital importancia en el diseño del reactor, ya que si la desactivación del catalizador es severa puede que sea más rentable emplear un reactor de lecho móvil en lugar de un lecho fijo. También es posible que, tras realizar este estudio, se deduzca que es más conveniente dopar la zeolita con otro metal que presente una desactivación más lenta, aunque esto suponga obtener peores resultados en la selectividad a BTX.

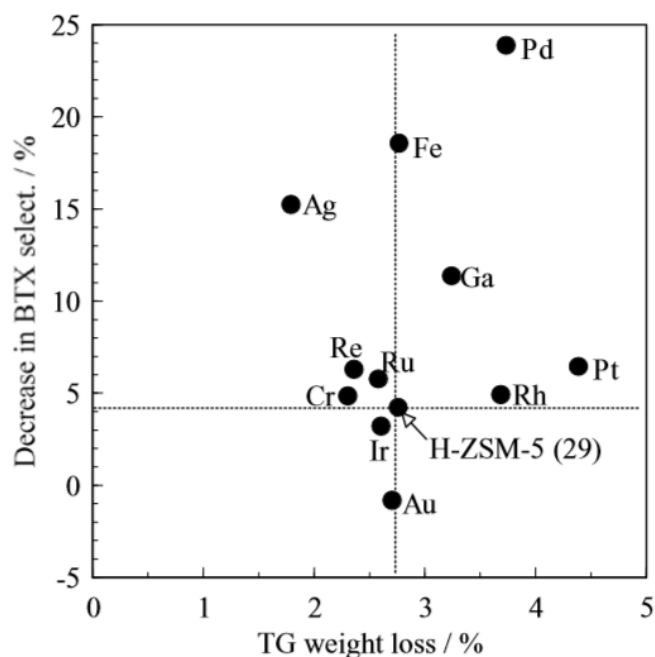


Figura 20. Disminución de la selectividad a BTX (%) frente a la masa de catalizador perdida (%) tras 450 minutos de reacción a 400 °C y con 0,2 g de catalizador.

2.2.1.2 Condiciones de operación [19]

Además de seleccionar adecuadamente el catalizador, es necesario fijar correctamente las condiciones de operación para obtener la distribución de productos deseada a la salida del reactor.

Como se puede observar en la Figura 18, la temperatura es un parámetro de gran influencia sobre las reacciones, ya que si la temperatura es inferior a 400 °C la reacción predominante es la formación de DEE por deshidratación de etanol, mientras que la producción de BTX es escasa.

La selectividad a BTX se ve incrementada conforme aumenta la temperatura, siendo el rango óptimo de operación 300-450 °C (aproximadamente 400 °C). Por encima de 400 °C cobran importancia las reacciones de coquización, que favorecen la desactivación del catalizador.

Otro parámetro que merece la pena analizar es la velocidad espacial (SV). Aumentar la velocidad espacial provoca una disminución de la conversión, ya que supone procesar más caudal de alimentación con el mismo volumen de reactor. Además, las reacciones de formación de BTX se suprimen, por lo que la producción de etileno se ve favorecida.

Es importante tener presente que todos datos mencionados anteriormente consideran que la alimentación al reactor es etanol, no bioetanol. El bioetanol proviene de la biomasa, y puede contener compuestos azufrados, agua, metanol y otros alcoholes de orden superior, cloruros o algunos metales como hierro o cobre [28]. No se sabe la influencia que pueden tener estas impurezas en el catalizador, y por tanto, en el comportamiento del reactor.

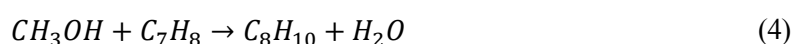
2.2.1.3 Termodinámica

Aunque queda fuera del alcance del proyecto la elaboración de un análisis termodinámico del sistema, cabe destacar que su investigación futura podría aportar información interesante acerca del comportamiento del reactor. Parámetros como la conversión por paso de etanol o la selectividad a aromáticos en el reactor podrían verse restringidos por el equilibrio de alguna de las reacciones que se dan en este equipo. Por tanto, sería conveniente analizar si es posible favorecer el equilibrio de las reacciones variando las condiciones de operación del reactor (presión y/o temperatura). A su vez, también se obtendría información acerca de la entalpía de las reacciones, datos de vital importancia para estudiar cómo refrigerar o calefactar el reactor.

No obstante, para realizar este análisis se requiere conocer con más detalle cuáles son las reacciones que tienen lugar en el reactor, ya que en literatura tan solo se han encontrado datos generales (Figura 18). Se sabe que se dan reacciones de cracking, deshidrogenación (endotérmicas), oligomerización, aromatización e hidrogenación (exotérmicas), pero no se dispone de más información.

2.2.2 Otros

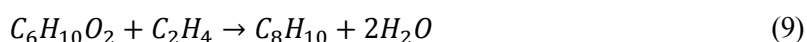
En este apartado se exponen brevemente otras rutas no convencionales para obtener BTX. Una alternativa es producir estos compuestos aromáticos empleando gas natural o gas de síntesis como materia prima [29]. El gas natural se alimenta a un reformado con vapor para obtener gas de síntesis (1), que se transforma en metanol por un proceso de oxidación parcial catalítica a través de las reacciones 2 y 3. Posteriormente, el metanol se puede enviar a un reactor destinado a la producción de aromáticos llamado MTA (methanol to aromatics), o a un reactor de metilación de tolueno para producir p-xileno (4). El reactor MTA emplea un catalizador de ZSM-5 dopado con metales, y consigue una elevada selectividad a aromáticos (mayor del 50%) [30].



Otra alternativa es la producción de p-xileno a partir de isobutanol. Este proceso usa la fermentación para transformar la biomasa derivada del azúcar a isobutanol, que se deshidrata para obtener isobutileno (5) sobre un catalizador homogéneo o heterogéneo como ácido sulfúrico, fluorhídrico o fosfórico. A continuación, el isobutileno se dimeriza a diisobutileno (6), que produce p-xileno e hidrógeno mediante una reacción de deshidrociclación (7) sobre un catalizador heterogéneo con base de alumina o silicio [31].



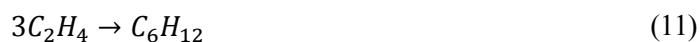
Otra opción es obtener el p-xileno via 2,5-dimetilfurano o 2,5-hexanodiona en una configuración convencional reactor/separación de dos pasos. El dimetilfurano se hace reaccionar con agua para producir hexanodiona (8), que reacciona con etileno para obtener p-xileno (9) [31].



También existe la posibilidad de producir benceno a partir de metano (o biobenceno a partir de biogas) siguiendo la reacción 10, el principal inconveniente de esta alternativa es que la conversión por paso de esta reacción está limitada por el equilibrio (11%). Además, la separación del metano no reaccionado del hidrógeno obtenido como subproducto es un proceso costoso [32].



Por último, cabe destacar la posibilidad de producir p-xileno a partir de etileno por medio de las reacciones mostradas a continuación [33]. El etileno se trimeriza para transformarse en hexeno (11), que mediante una reacción de transferencia de hidrógeno produce hexadieno y hexano (12). Posteriormente, el hexadieno se hace reaccionar con etileno para obtener hidrocarburos cíclicos (1,4-dimetilciclohexeno), que seguidamente se transforman en p-xileno (13 y 14).



3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

En este apartado se van a estudiar varias opciones posibles para el proceso de obtención de BTX, explicando las características del reactor y las múltiples alternativas consideradas para llevar a cabo la separación de los productos obtenidos.

En la Figura 21 se muestra el diagrama de bloques del proceso, en él se presentan las principales etapas que conforman la instalación. Como se puede observar, el etanol se alimenta al reactor, donde se dan las reacciones descritas en el apartado anterior para obtener a la salida los compuestos aromáticos deseados junto a otros subproductos como parafinas, olefinas, dietiléter, agua y etanol no reaccionado.

A continuación, se procede a la separación de los productos obtenidos. En primer lugar, esta corriente se alimenta a un separador de 3 fases:

- Fase gaseosa, formada por los compuestos más ligeros que se recirculan al reactor.
- Fase acuosa, formada por etanol y agua, que se separan en una columna de destilación.
- Fase orgánica, compuesta por hidrocarburos y restos de etanol y agua.

Posteriormente, se separa el etanol restante en la fase orgánica mediante un proceso de extracción líquido-líquido. Y finalmente tiene lugar la separación de los hidrocarburos, consiguiendo obtener benceno, tolueno y xileno por separado.

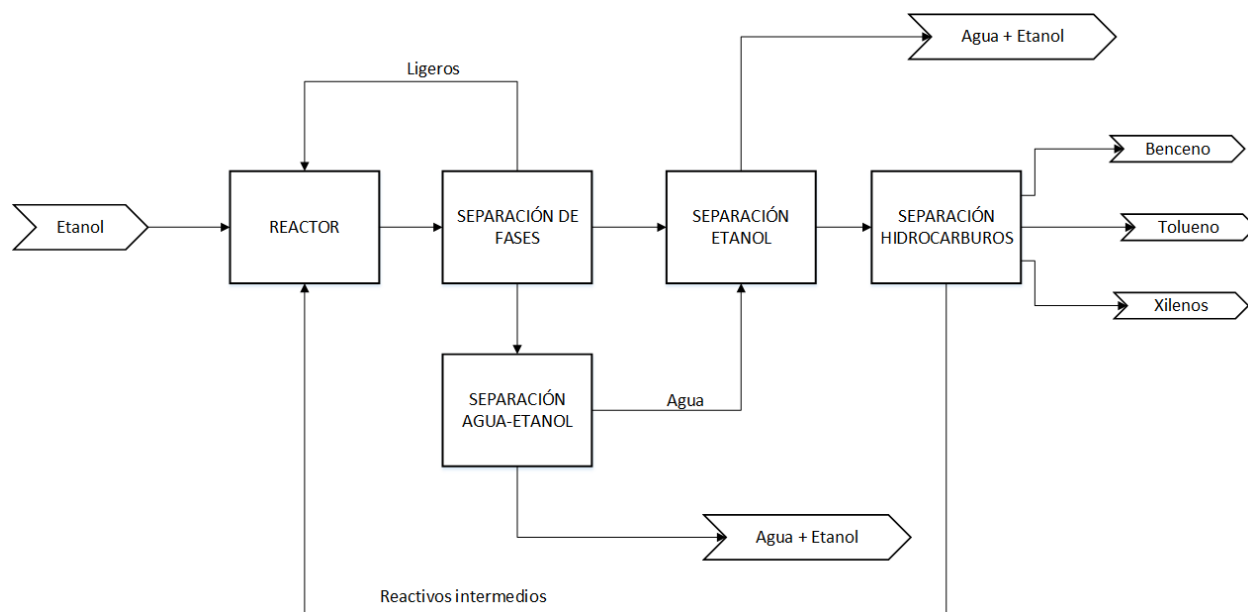


Figura 21. Diagrama de bloques del proceso.

A continuación, se van a explicar de forma detallada cada una de las operaciones que forman parte del proceso, justificando la elección de cada una de ellas. El diagrama de flujo (PFD) de la planta mostrado en el Anexo I ilustra una descripción del proceso más detallada.

La alimentación a la planta está compuesta por un solo reactivo, etanol. En lo referido a la simulación de la instalación y la descripción del proceso, se asume que la materia prima es etanol puro, proporcionado por una empresa externa a temperatura ambiente (25°C).

El etanol suministrado es alimentado al reactor catalítico en fase vapor para obtener BTX y otros subproductos por medio de las reacciones explicadas en el apartado anterior. Tal y como se justifica, la temperatura de operación del reactor es de 400°C, por tanto, es necesario aumentar la temperatura del etanol haciendo uso de un intercambiador de calor (o varios) para alcanzar dicha temperatura.

La integración energética de la planta queda fuera del alcance de este proyecto. Sin embargo, cabe que destacar que sería interesante utilizar la corriente de salida del reactor para calentar la de entrada.

Posteriormente, es necesario diseñar el sistema de separación de los productos obtenidos a la salida del reactor. Esto es gran importancia, ya que la separación de etanol del resto de hidrocarburos no es una tecnología desarrollada a nivel industrial. De acuerdo con los datos recogidos en la Tabla 4 la corriente de salida del reactor estará formada por una mezcla de los siguientes compuestos:

- BTX (compuestos deseados).
- Olefinas C3+.
- Parafinas.
- Etanol.
- DEE.
- Etileno.
- Agua.

Se considera, como base de cálculo, que la corriente de alimentación al reactor contiene 100 kmol/h de etanol. Así, se puede estimar la composición del efluente del reactor (Tabla 5) en base a los datos mostrados en la Tabla 4.

Tabla 5. Productos obtenidos a la salida del reactor con una alimentación de 100 kmol/h de etanol [18].

| Salida reactor | Caudal (kmol/h) | Fracción molar (%) |
|----------------|-----------------|--------------------|
| Etanol | 6,61 | 3,3 |
| DEE | 3,60 | 1,8 |
| Etileno | 4,46 | 2,2 |
| Olefinas C3+ | 10,08 | 5,0 |
| Parafinas | 6,52 | 3,3 |
| Benceno | 2,35 | 1,2 |
| Tolueno | 22,87 | 11,4 |
| Xileno | 43,49 | 21,7 |
| Agua | 100 | 50 |

El primer paso para establecer el sistema de separación es definir las corrientes que se desean obtener. En esta ocasión, los compuestos deseados son tres: benceno, tolueno y xileno. De este modo, se deben obtener tres corrientes que cumplan las especificaciones mostradas en la Tabla 6.

Tabla 6. Especificaciones de los productos requeridas [34, 35, 36].

| | Benceno | Tolueno | Xileno |
|-------------------------|-----------|----------|-----------|
| Pureza (%p/p) | min. 99,8 | | min. 98,5 |
| HC no aromáticos (%p/p) | max. 0,15 | max. 1,5 | max. 1,5 |
| Benceno (ppm) | | max. 700 | |
| Xilenos (ppm) | | max. 700 | |

A continuación, se van a ordenar los compuestos que forman parte de la mezcla por punto de ebullición (Tabla 7) y se van a localizar los azeótropos presentes (Tabla 8 y Tabla 9).

Cabe destacar que los compuestos que aparecen en la Tabla 7 han sido seleccionados en base a información encontrada en literatura (Tabla 5) [18]. Sin embargo, al tratarse de un proceso que aún no está desarrollado a nivel industrial, es de dudoso conocimiento la composición exacta de la corriente que sale del reactor. Debido a esta falta de información, se han considerado varias simplificaciones a la hora de establecer el sistema de separación y resolver los balances de materia y energía:

- Parafinas. No se especifica la longitud de la cadena de parafinas, en este caso se ha elegido el hexano como componente representativo con el objetivo de simplificar la resolución de los balances (explicado en el siguiente apartado). Esta elección se debe a que Aspen Plus (simulador empleado en la resolución de los balances) dispone de parámetros de interacción binaria entre el hexano y el resto de compuestos que intervienen en el proceso. Sin embargo, este programa no contempla en su base de datos parámetros de interacción entre parafinas más pesadas y otro de los compuestos que intervienen en el proceso. Aún así, más adelante se describe como sería el proceso si se obtuvieran parafinas más pesadas a la salida del reactor.
- Olefinas C3+. Tampoco se especifica de qué tipo de olefinas se trata, se han seleccionado como compuestos representativos el 1-buteno, puesto que una de las reacciones intermedias es la formación de butenos, y 1-hexeno, por el mismo motivo que el hexano.
- Xilenos. El xileno tiene cuatro isómeros: o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno, en la resolución de los balances se ha seleccionado el p-xileno como compuesto representativo. Aún así, sea cual sea la distribución de estos isómeros a la salida del reactor, éstos podrían separarse mediante tecnologías industriales ya existentes.

Tabla 7. Puntos de ebullición de los compuestos a separar [37].

| | Compuesto | Punto de ebullición (°C) |
|----------|------------------|---------------------------------|
| Gases | Parafinas C1-C4 | < 0 |
| | Olefinas C1-C4 | < 0 |
| Líquidos | DEE | 34,43 |
| | 1-hexeno | 63,85 |
| | n-hexano | 68,73 |
| | Etanol | 78,29 |
| | Benceno | 80,09 |
| | n-heptano | 98,43 |
| | Agua | 100 |
| | Tolueno | 110,63 |
| | Etilbenceno | 136,2 |
| | p-xileno | 138,36 |
| | m-xileno | 139,12 |
| o-xileno | 144,43 | |

Tabla 8. Azeótropos binarios presentes en la mezcla a presión atmosférica [37].

| Azeótropo | Fracción molar etanol | Fracción molar benceno |
|------------------|------------------------------|-------------------------------|
| etanol/n-hexano | 0,34 | - |
| etanol/1-hexeno | 0,31 | - |
| etanol/benceno | 0,45 | - |
| etanol/n-heptano | 0,65 | - |
| etanol/tolueno | 0,81 | - |
| benceno/n-hexano | - | 0,06 |
| benceno/1-hexeno | - | 0,31 |

Tabla 9. Azeótropos ternarios presentes en la mezcla a presión atmosférica [37].

| Etanol | Benceno | n-heptano | Tolueno |
|---------------|----------------|------------------|----------------|
| 0,45 | 0,50 | 0,05 | - |
| 0,83 | - | - | 0,06 |

Una vez analizadas las propiedades de los compuestos que se pueden obtener a la salida del reactor es posible comenzar a plantear el sistema de separación. A continuación se explican con detalle los distintos equipos que forman parte de él.

Los compuestos que se obtienen a la salida del reactor se pueden agrupar en tres fases:

- Fase gaseosa: etileno y butenos.
- Fase acuosa: agua y etanol disuelto.
- Fase orgánica: hexano, hexeno, DEE, BTX y resto de etanol y agua.

El primer equipo del sistema de separación es un tanque flash decantador (V-101) que tiene como objetivo separar estas tres fases. De este modo, la fase gaseosa (en equilibrio con la fase líquida) abandona este equipo por cabeza (corriente 6) para ser recirculada y alimentada al reactor. Por otro lado, la fase orgánica (corriente 7) y la acuosa (corriente 8) se separan por decantación, lo que permite obtener rendimientos elevados [38] (Figura 22).

Para conseguir la separación deseada en el flash, se ha decidido que este equipo opere a presión atmosférica (lo que favorece la decantación [38]) y 35°C, con el objetivo de enfriar la corriente de entrada a este equipo empleando agua como fluido refrigerante, en lugar de usar un fluido de mayor coste.

Cabe destacar que la separación flash no es perfecta, de modo que tanto la fase acuosa como la fase orgánica contienen una pequeña cantidad de gases incondensables. Aunque al trabajar a presión atmosférica esta fracción no es elevada, las columnas de destilación T-102 y T-103 (explicadas más adelante) deben tener un condensador parcial para separar estos gases incondensables (etileno y buteno) y recircularlos al reactor.

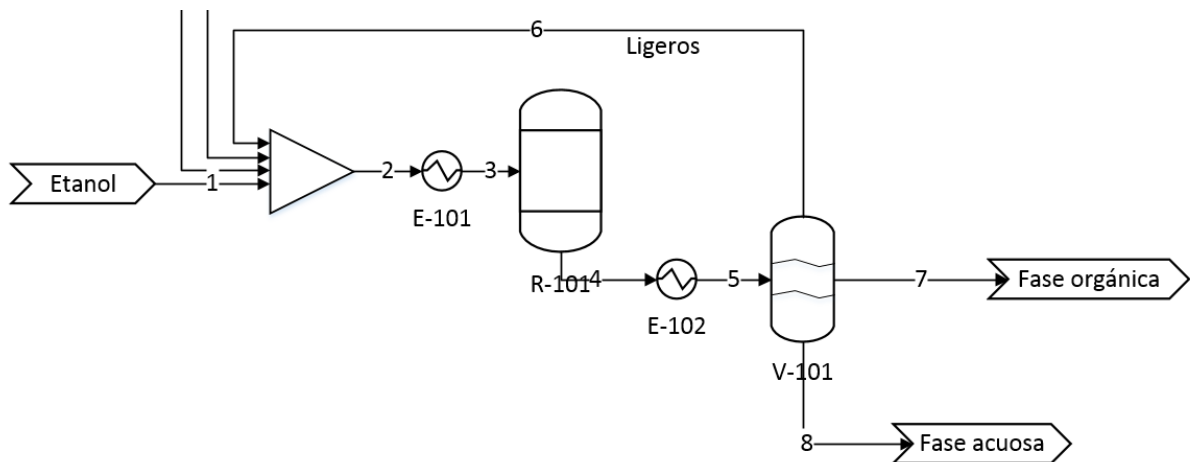


Figura 22. Etapa de reacción y separación de fases.

Seguidamente, la fase acuosa se alimenta a la columna de destilación T-102 con el objetivo de separar el agua y el etanol, cuyos puntos de ebullición son 100°C y $78,4^{\circ}\text{C}$ a presión atmosférica, respectivamente. Sin embargo, estos compuestos forman un azeótropo de mínimo punto de ebullición a $78,2^{\circ}\text{C}$ (Figura 23).

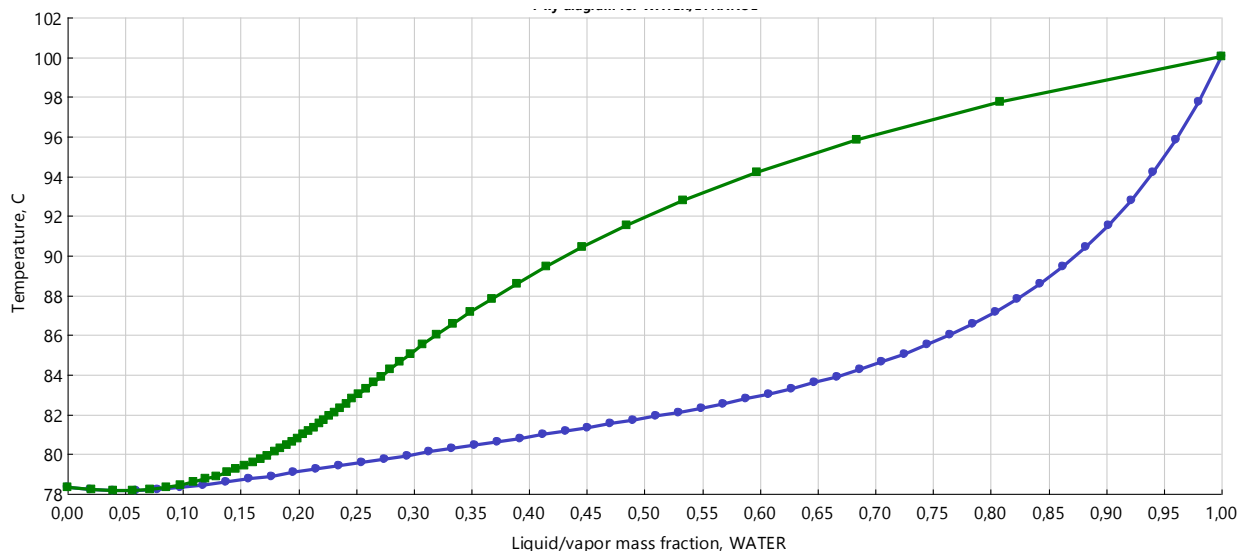


Figura 23. Diagrama Txy agua-etanol [37].

Por lo tanto, en la columna se separa agua prácticamente pura por colas (corriente 12), mientras que por cabeza (corriente 10) se obtiene el azeótropo (95,6% p/p de etanol).

Esta mezcla de etanol y agua no se recircula al reactor porque se desconoce como afecta la presencia de agua al comportamiento del catalizador y el reactor. Sin embargo, es posible separar esta mezcla azeotrópica usando un sistema de membranas, de este modo el etanol obtenido podría recircularse al reactor. Aún así, puede que esto no fuera rentable, puesto que los ingresos proporcionados por la escasa cantidad de etanol recuperado podrían no compensar los costes de inversión y operación de un módulo de membranas.

No forma parte del alcance de este proyecto el estudio económico de esta posibilidad, por tanto, esta corriente de agua y etanol se tratará como una corriente de residuos.

Por el contrario, sí se le va a dar uso a la corriente 12 (compuesta principalmente por agua). En Figura 24 se muestra como el agua es utilizada para extraer el etanol que queda mezclado junto a los hidrocarburos obtenidos en la fase orgánica en una columna de extracción líquido-líquido (T-101). La fase acuosa separada en el flash decantador se alimenta a esta columna, introduciendo agua en contracorriente. De este modo se consigue que el etanol se disuelva en agua y se separe de la corriente de hidrocarburos. Esto es posible gracias a elevada solubilidad del etanol en agua, y la escasa solubilidad por parte de los hidrocarburos.

Así, la columna de extracción consta de dos salidas: la corriente 14, formada por hidrocarburos y la corriente 13, compuesta por agua y etanol (Figura 24). En este caso, la cantidad de etanol es muy inferior a la de agua, por lo que nuevamente, no se sabe si es rentable separar el etanol para recircularlo.

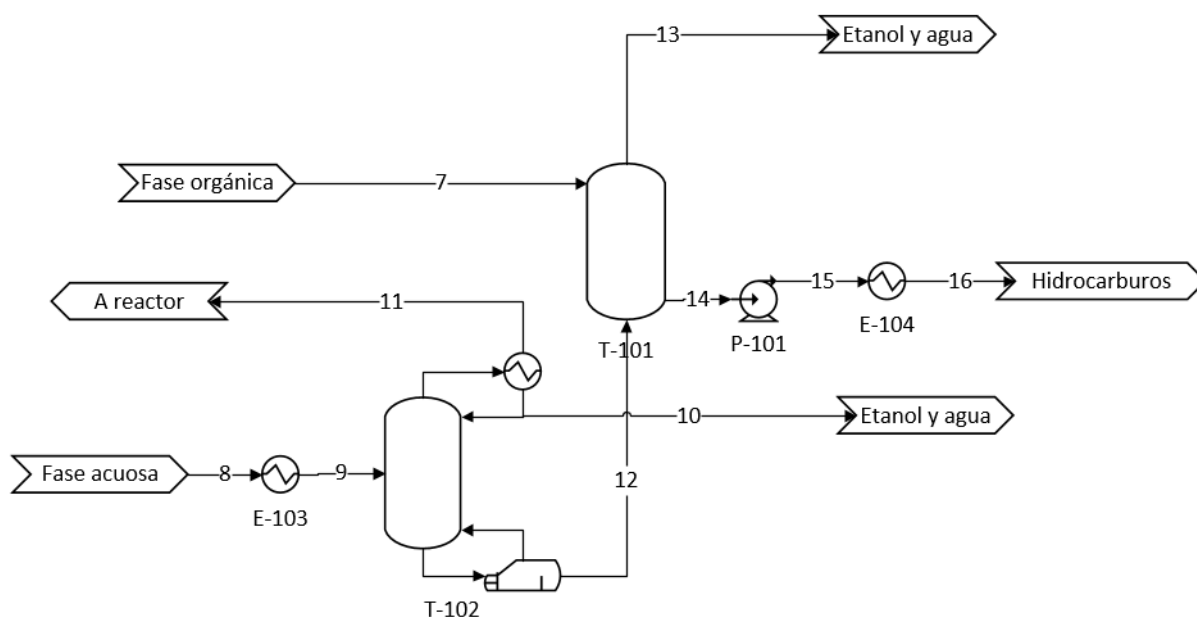


Figura 24. Esquema de T-101 y T-102

Una vez eliminado el etanol de la corriente de hidrocarburos, se va a separar el DEE. Esto se consigue fácilmente en una columna de destilación, ya que el punto ebullición del DEE es bastante más bajo que el del resto de compuestos, por lo que su volatilidad relativa es elevada. De este modo, la columna T-103 (Figura 25) separa el DEE por cabeza (corriente 18), que se recircula al reactor (es un reactivo intermedio), mientras que el resto de hidrocarburos dejan la torre por colas (corriente 19).

Por tanto, el siguiente paso es abordar la separación de los hidrocarburos restantes: hexano, hexeno, benceno, tolueno y xileno. Una vez eliminado el etanol, estos compuestos pueden separarse por medio de tecnologías existentes. Esta corriente podría alimentarse, por ejemplo a la unidad de sulfolane de una refinería, esto hace que la construcción de una planta de este tipo sea menos costosa, ya que la instalación podría implantarse en la propia refinería.

A continuación, se explica como podrían separarse estos compuestos en caso de que no fuese posible introducirlos en una refinería por cuestiones logísticas o técnicas.

Debido a la existencia de azeótropos, no es viable realizar todas las separaciones por destilación. En una primera columna (T-104) se separan por cabeza el benceno y el hexano (corriente 24), mientras que el tolueno y el xileno se separan por colas (corriente 21) y nuevamente se introducen en otra columna (T-105) para separarse por fraccionamiento (Figura 25).

Como se ha mencionado anteriormente, la corriente llamada “Xilenos” agrupa todos los isómeros de este compuesto: o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno. No forma parte del alcance de este proyecto la simulación del sistema de separación de estos isómeros.

Aún así, cabe destacar que sea cual sea la composición de esta mezcla de xilenos, los distintos isómeros podrían separarse haciendo uso de tecnologías existentes.

Es posible separar, tanto el etilbenceno como el o-xileno, a través de dos columnas de destilación simple con muchas etapas. Sin embargo, no es viable llevar a cabo la separación de los isómeros meta y para por fraccionamiento, puesto que su volatilidad relativa es demasiado baja.

En cambio, la separación de estos dos compuestos se puede realizar mediante varios procesos: cristalización, adsorción, destilación reactiva o mediante catalizadores con porosidad molecular (STDP) [13, 39]. El uso de un método u otro depende de la concentración de cada uno de los compuestos en la mezcla. Por ejemplo, si la

fracción de m-xileno es muy pequeña conviene realizar una destilación reactiva, la adsorción no sería viable porque el compuesto adsorbido sería el p-xileno (tiene menor diámetro), lo que provocaría un rápido agotamiento del lecho.

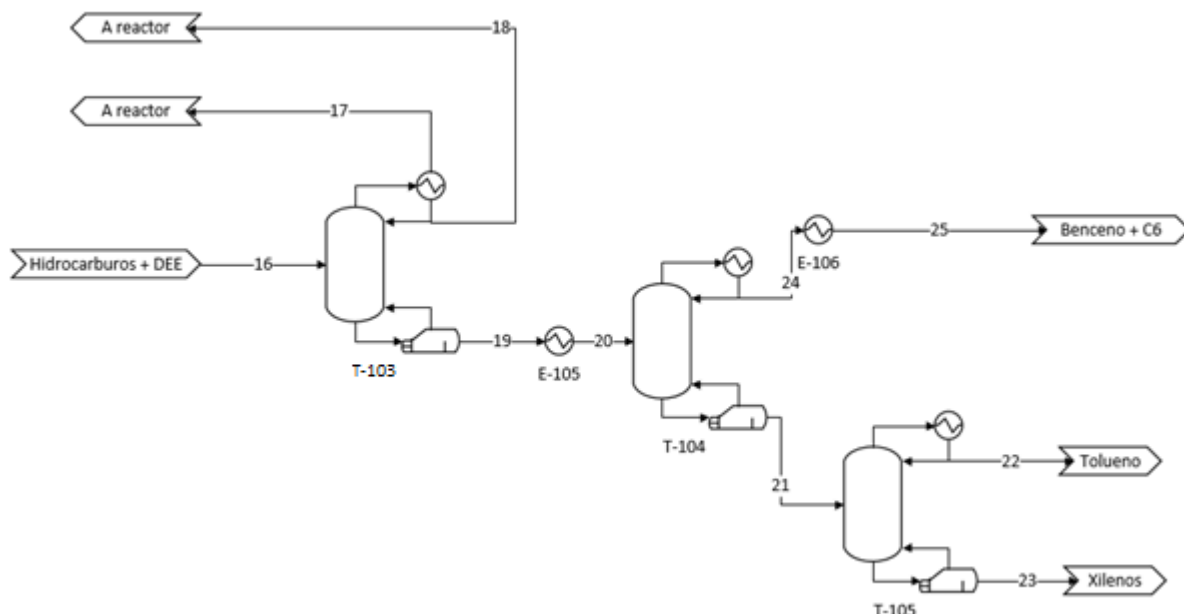


Figura 25. Esquema separación de hidrocarburos I.

Por otro lado, en cuanto al benceno y el hexano, es importante resaltar que estos dos compuestos tienen una volatilidad relativa bastante baja (Figura 26).

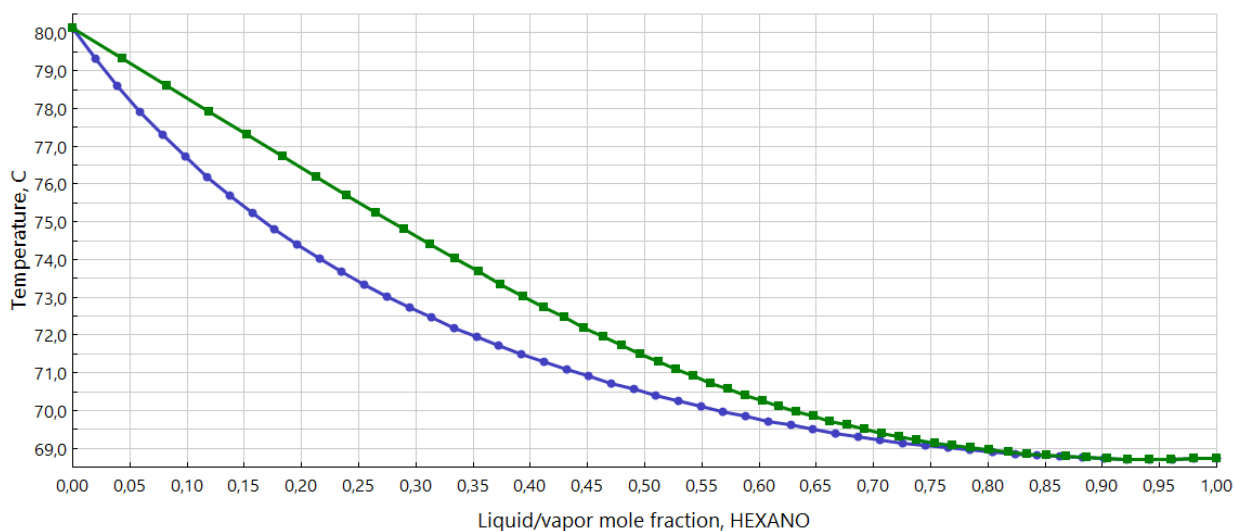


Figura 26. Diagrama Txy benceno-hexano [37].

Se han estudiado dos alternativas para llevar a cabo dicho proceso de separación: la destilación y la extracción líquido-líquido.

Según las normas heurísticas, el fraccionamiento es la primera opción a considerar, por lo que no se ha descartado sin antes analizar su viabilidad. Este análisis se ha llevado a cabo a través de Aspen Plus. Se ha modelado una columna de destilación simple cuyo objetivo es separar el hexano por cabeza y el benceno por colas. Tras realizar la simulación, se obtiene que es necesaria una columna de 325 etapas de equilibrio para lograr la separación deseada.

En consecuencia, se descarta la separación por fraccionamiento y se opta por la extracción líquido-líquido, empleando un disolvente que capte a los aromáticos (benceno) y deje pasar a los no aromáticos (hexano). A pesar de la existencia de múltiples disolventes capaces de llevar a cabo esta operación, en este caso se ha decidido utilizar el sulfolano, ya que es el más empleado a nivel industrial. Este proceso se muestra de forma esquemática en la Figura 27.

El benceno y el hexano se alimentan a una columna (T-106) por la que se hace circular sulfolano en contracorriente, de modo el que el sulfolano capta el benceno y deja pasar el hexano, aunque parte del sulfolano abandona la columna con el hexano. Aún así, el benceno obtenido (corriente 27) contiene algo de hexano, que se separa en la columna de destilación T-107. Posteriormente, tanto el benceno como el hexano se separan del sulfolano por fraccionamiento (T-108 y T-109), con el propósito de recircular el disolvente y volver a alimentarlo a la columna.

Tal y como se muestra en la Figura 27 es necesario realizar una purga (corriente 39). Esto se debe a que el sulfolano recirculado no es puro, sino que contiene trazas de benceno y hexano, ya que la separación entre ambos hidrocarburos y el sulfolano en las columnas T-108 y T-109 no es perfecta.

El hecho de que el sulfolano recirculado a la columna T-106 (extracción L-L) contenga pequeñas fracciones de hexano y benceno no tiene un impacto muy significativo en la operación de estos equipos. Sin embargo, si no se instala una corriente de purga estos compuestos se acumularían, y la cantidad de benceno y hexano en la corriente 26 (Figura 27) cada vez sería más elevada, lo que perjudicaría la operación de la columna de lixiviación. En consecuencia, es necesario instalar una purga para eliminar parte de las impurezas del sulfolano recirculado y evitar su acumulación.

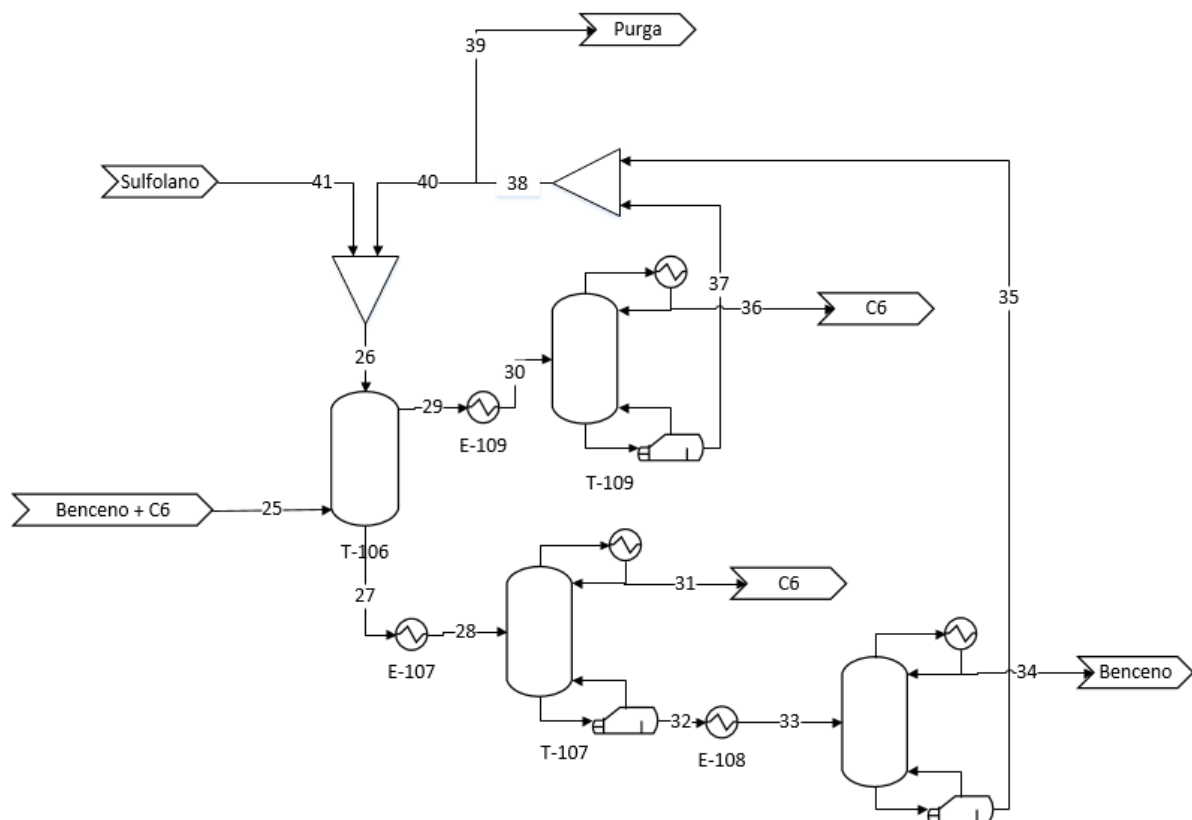


Figura 27. Esquema separación hidrocarburos II.

En la Figura 28 se puede observar un diagrama simplificado del sistema de separación completo, mientras que en el Anexo I se puede ver el PFD de la instalación, en el que se muestra un esquema más detallado.

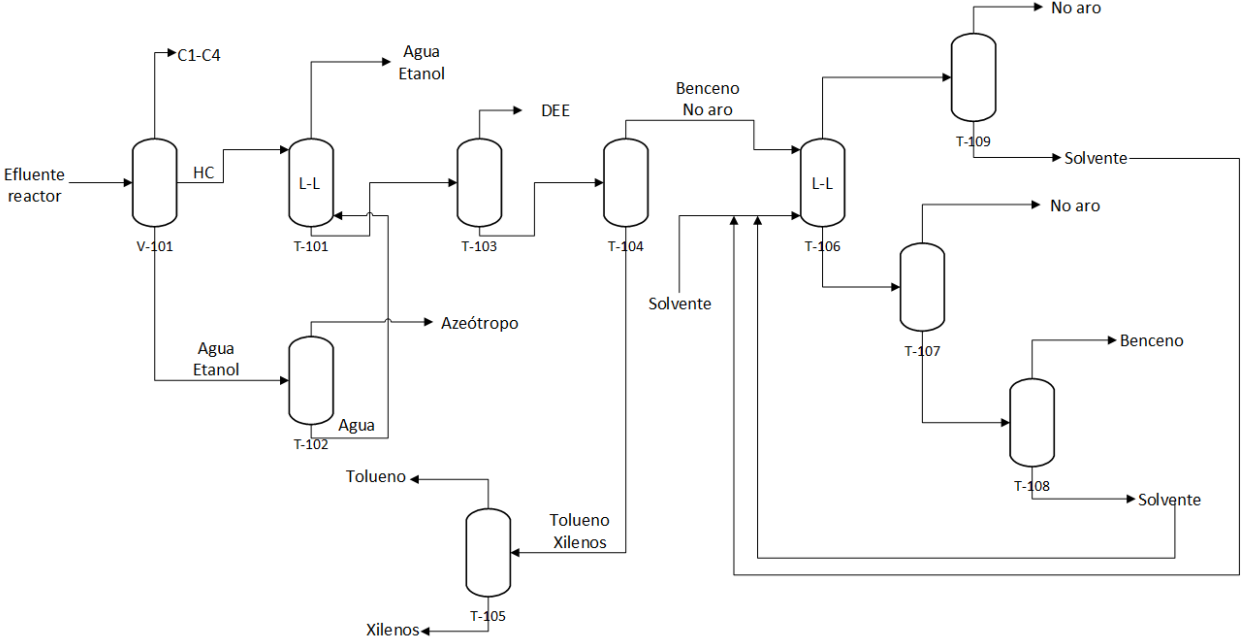


Figura 28. Diagrama de procesos del sistema de separación.

Por último, cabe remarcar nuevamente a la incertidumbre comentada acerca de los productos obtenidos a la salida del reactor, hay que considerar la posibilidad de obtener parafinas y/o olefinas más pesadas (C7+) mezcladas con los aromáticos, en este caso la separación podría llevarse a cabo de forma similar. La única diferencia es que podría ser necesario alimentar el tolueno a la columna de lixiviación junto al benceno, ya que su previa separación por destilación podría no ser posible debido a la presencia de azeótropos entre el tolueno y otros hidrocarburos pesados (Figura 29).

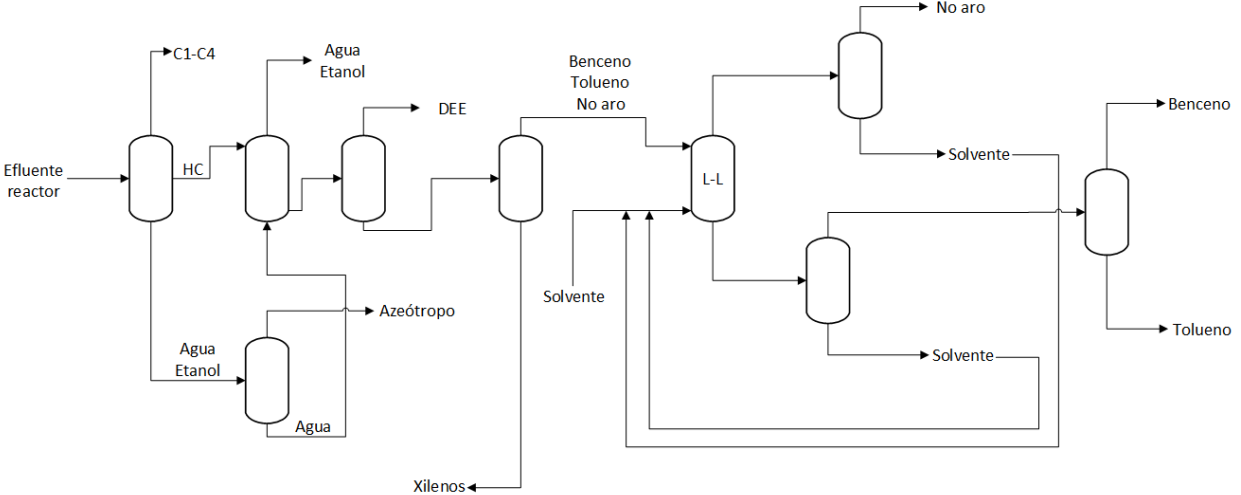


Figura 29. Diagrama de procesos del sistema de separación modificado.

3.1.1 Otras alternativas del sistema de separación

La mayor dificultad de este sistema de separación es la extracción de etanol de la corriente de hidrocarburos, ya que es necesario abordar alternativas a la destilación y no es una tecnología desarrollada a nivel industrial. En base a la información disponible, la alternativa descrita anteriormente se ha considerado la más viable desde el punto de vista técnico, y es la que se simulará en el siguiente apartado.

Sin embargo, a continuación se muestran otros sistemas de separación alternativos que podrían resultar interesantes.

3.1.1.1 Opción 1

Esta opción es parecida a la anterior, pero en lugar de separar el etanol de la mezcla de hidrocarburos por extracción líquido-líquido se hace mediante una columna de adsorción, empleando zeolitas 4A como adsorbente. A continuación, se mencionan tres factores que facilitan la adsorción del etanol frente a los hidrocarburos en la zeolita:

- La zeolita, al igual que el etanol es un compuesto polar, mientras que los hidrocarburos tienen un momento dipolar menor (Tabla 10).
- El diámetro de las moléculas de etanol es menor que el de los hidrocarburos.
- El etanol se encuentra en baja concentración en la mezcla. Además, si hubiera algo de agua también se adsorbería.

Dada la alta diferencia de polaridad y tamaño esta opción parece viable. Sin embargo, para confirmar esta afirmación es necesario realizar experimentos en el laboratorio, con el objetivo de estudiar el comportamiento de la adsorción del etanol en las zeolitas.

Tabla 10. Momento dipolar de los compuestos a separar (aquellos que no aparecen en esta tabla son apolares) [37].

| Compuesto | Momento dipolar (debye) |
|-------------|-------------------------|
| Tolueno | 0,36 |
| o-xileno | 0,63 |
| m-xileno | 0,30 |
| Hepteno | 0,63 |
| Hexeno | 0,45 |
| Etanol | 1,69 |
| Etilbenceno | 0,60 |

En la Figura 30 se muestra el diagrama simplificado del sistema de separación que incluye la extracción del etanol por adsorción. Cabe destacar que en este caso el etanol captado por las zeolitas podría ser desorbido con aire [40] y recirculado al reactor, sin necesidad de separarlo del agua como en el caso anterior.

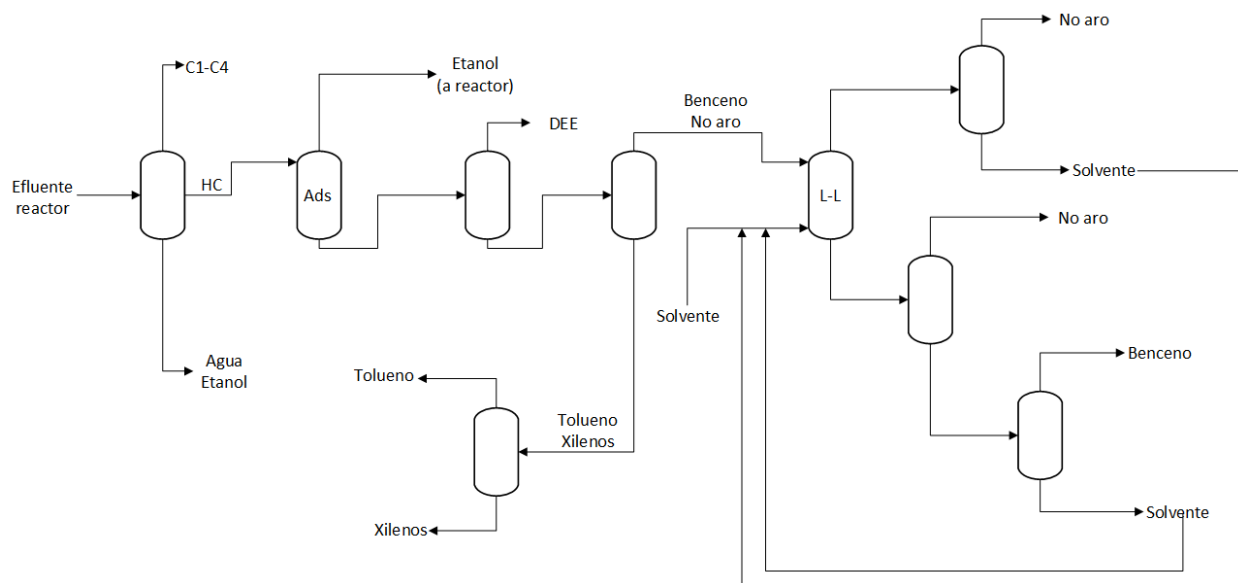


Figura 30. Sistema alternativo de separación 1.

3.1.1.2 Opción 2

En la Figura 31 se muestra otro sistema de separación alternativo que permite obtener la separación deseada. En este caso el etanol y los hidrocarburos se alimentan directamente al extractor, de modo que tanto el etanol como los BTX se disuelvan en el solvente.

En esta ocasión el solvente utilizado no es sulfolano, existen compuestos que pueden emplearse como solventes para realizar esta separación. Hay estudios que demuestran que los líquidos iónicos presentan buena solubilidad en el etanol y los BTX frente a las parafinas. Varios autores han realizado experimentos con el objetivo de obtener datos acerca de los diagramas de equilibrio ternario de estos compuestos [41, 42, 43, 44].

Los líquidos iónicos han sido objeto de estudio durante los últimos años debido a que presentan buenas características como disolventes: no son inflamables, tienen buena solubilidad con compuestos orgánicos e inorgánicos, buena estabilidad térmica y química, baja presión de vapor a temperatura ambiente y se encuentran en estado líquido en un amplio rango de temperatura. Además, la posterior separación del líquido iónico puede realizarse fácilmente por destilación.

Posteriormente, la separación de los BTX y el etanol realiza se a través de varias columnas de destilación. Para ello, es necesario tener presentes los datos mostrados en las Tabla 7 – Tabla 9, donde se especifican los puntos de ebullición de los compuestos y los azeótropos que forman.

Como se puede observar en la Tabla 8 y la Tabla 9, no existen azeótropos entre el xileno y el etanol. En consecuencia, la primera columna de destilación separa benceno, tolueno y etanol por cabeza, mientras que el xileno se obtiene por colas.

Por último, para separar el benceno, el tolueno y el etanol es necesario tener en cuenta sus curvas de residuos (Figura 32). En base a la Tabla 4, se puede estimar la composición de la mezcla (% v/v): 77 % de tolueno, 8 % de etanol y 12 % de benceno.

Por tanto, puede que sea posible realizar la separación en dos columnas, una que separe el tolueno por colas y otra permita obtener por cabeza el azeótropo etanol/benceno y por fondo el benceno. Posteriormente, se podría utilizar una membrana para terminar de recuperar el benceno.

La principal desventaja de esta alternativa frente al sistema de separación seleccionado es el elevado coste que presentan los líquidos iónicos. Además, es importante tener en cuenta que este no es un proceso desarrollado en la industria, mientras que el proceso sulfolane es más que conocido.

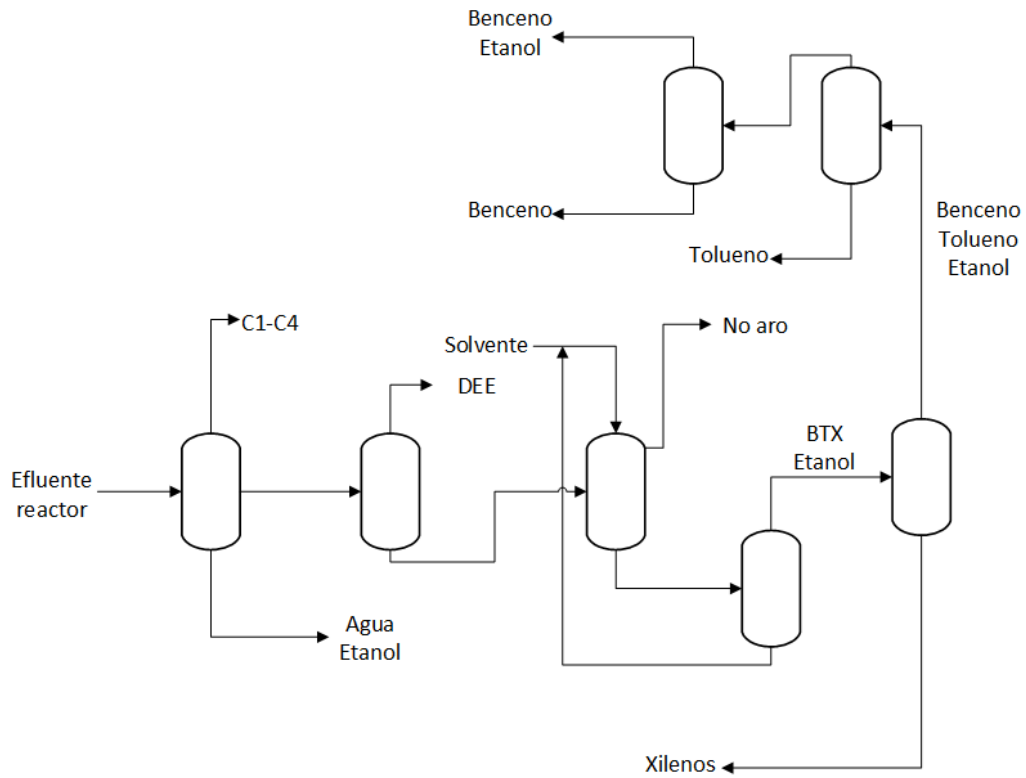


Figura 31. Sistema alternativo de separación 2.

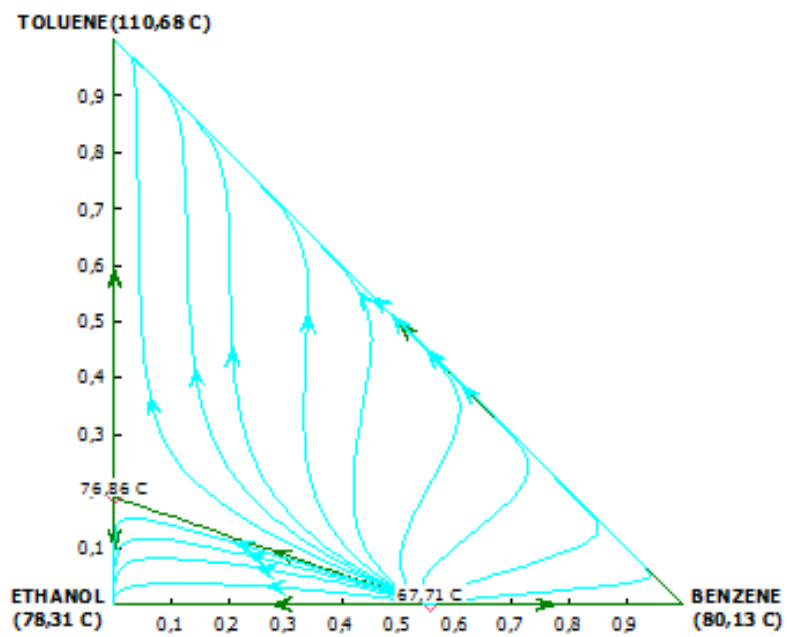


Figura 32. Curvas de residuos de la mezcla benceno, tolueno y etanol [37].

3.1.1.3 Opción 3

Esta última alternativa es distinta a las anteriores, ya que la separación por membranas juega un papel importante en el sistema de separación. En esta ocasión, tras eliminar los compuestos más ligeros y el agua, el etanol y el resto de hidrocarburos se alimentan a un módulo de separación por membranas.

Se trata de extraer los aromáticos de la corriente de hidrocarburos con una membrana polimérica basada en epoxi amina, ya sea de óxido de polietileno (PEO), óxido de propileno (PPO) o una combinación de ambas. Esta membrana es atravesada por los aromáticos, mientras que el resto de hidrocarburos y el etanol son rechazados [42].

A continuación, los BTX se separan en un tren de destilación, y el etanol se separa de las parafinas y olefinas por extracción líquido-líquido, empleando líquidos iónicos como solvente [41, 45, 46].

En la Figura 33 se muestra un esquema simplificado del sistema de separación descrito anteriormente.

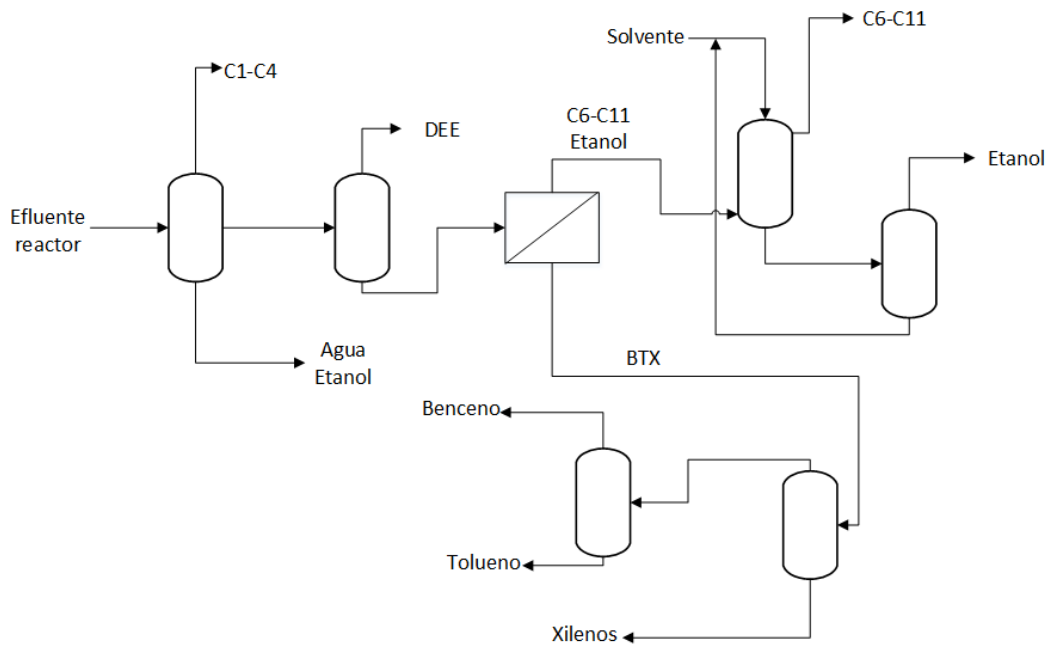


Figura 33. Sistema alternativo de separación 3.

4 SIMULACIÓN DEL PROCESO

Una vez estudiado el proceso y algunas alternativas posibles, se procede a la simulación del PFD mostrado en el Anexo I, con el objetivo de conseguir resolver los balances de materia y energía de la instalación y obtener un diseño preliminar de los equipos que forman parte de la planta. Para ello, se va a hacer uso del software “*Aspen Plus*”, que permite obtener una representación gráfica significativa de todo el sistema.

Tal y como se argumenta en el apartado 1, como base de diseño se toma una producción anual de 95.000 toneladas anuales de p-xileno, o lo que es lo mismo, 11.875 kg/h suponiendo que la planta opera 8.000 horas al año.

4.1 Métodos termodinámicos

En la Tabla 11 se muestran todos los compuestos que participan en el proceso, a partir de los cuales se va a seleccionar el método termodinámico.

Tabla 11. Compuestos que aparecen en el proceso.

| Compuesto | Tipo |
|------------|----------------------------|
| Etanol | Alcohol |
| Etileno | Hidrocarburo incondensable |
| Buteno | Hidrocarburo incondensable |
| Dietiléter | Inorgánico polar |
| n-hexano | Hidrocarburo lineal |
| Hexeno | Hidrocarburo lineal |
| Benceno | Hidrocarburo aromático |
| Tolueno | Hidrocarburo aromático |
| Xileno | Hidrocarburo aromático |
| Sulfolano | Orgánico polar |
| Agua | Inorgánico polar |

En base a la polaridad de los componentes mencionados en la Tabla 11 y utilizando como guía las dos figuras que se muestran a continuación es posible seleccionar un método termodinámico que represente adecuadamente las propiedades físicas de los compuestos que intervienen en cada operación del proceso.

La elección del método empleado es una de las partes más importantes de la simulación, puesto que si se elige uno incorrecto las propiedades de los compuestos que intervienen en el proceso no estarían bien calculadas. De modo que todos los cálculos realizados por el simulador a partir de estas propiedades tampoco serían correctos. Es decir, se tendría una simulación que no se correspondería con el comportamiento real de dichos compuestos.

La Figura 34 consiste en un árbol de decisión que muestra los primeros pasos a seguir para la selección del método termodinámico. En primer lugar, es necesario estudiar la polaridad de los diferentes compuestos involucrados en el proceso. Como se puede ver en la Tabla 11, algunos de ellos son componentes altamente apolares en fase líquida, como el agua o el etanol. Además, ninguno de ellos es un compuesto electrolítico, por

lo que es necesario estudiar la Figura 35.

En ella se observa que el siguiente parámetro importante en la elección del método es la presión. En este caso, en ningún equipo del proceso se va a alcanzar una presión mayor a 10 bares. Por tanto, lo más indicado sería utilizar un método de coeficientes de actividad, como NRTL, UNIQUAC o WILSON. Este último queda descartado por no representar de forma adecuada el equilibrio líquido-líquido, ya que en la instalación hay un separador de tres fases (de las cuales dos son líquidas) y dos extracciones líquido-líquido.

Tras realizar este análisis, se puede llegar a la conclusión de que los métodos más apropiados son el NRTL o el UNIQUAC. Ambos son válidos, pero es necesario comprobar que la base de datos de Aspen Plus disponga de parámetros de interacción (tanto L-V como L-L, según sea necesario) de todos los compuestos que aparecen en la Tabla 11.

Tras realizar esta comprobación, se descartó el método NRTL por no disponer de parámetros de interacción entre el sulfolano y el resto de hidrocarburos. Por otro lado, también se comprobó que el UNIQUAC proporciona todos los parámetros necesarios, ya sea para modelar el equilibrio líquido-vapor o líquido-líquido.

Por último, es importante considerar que para modelar el comportamiento de las especies incondensables (etileno y buteno) es necesario aplicar la ley de Henry.

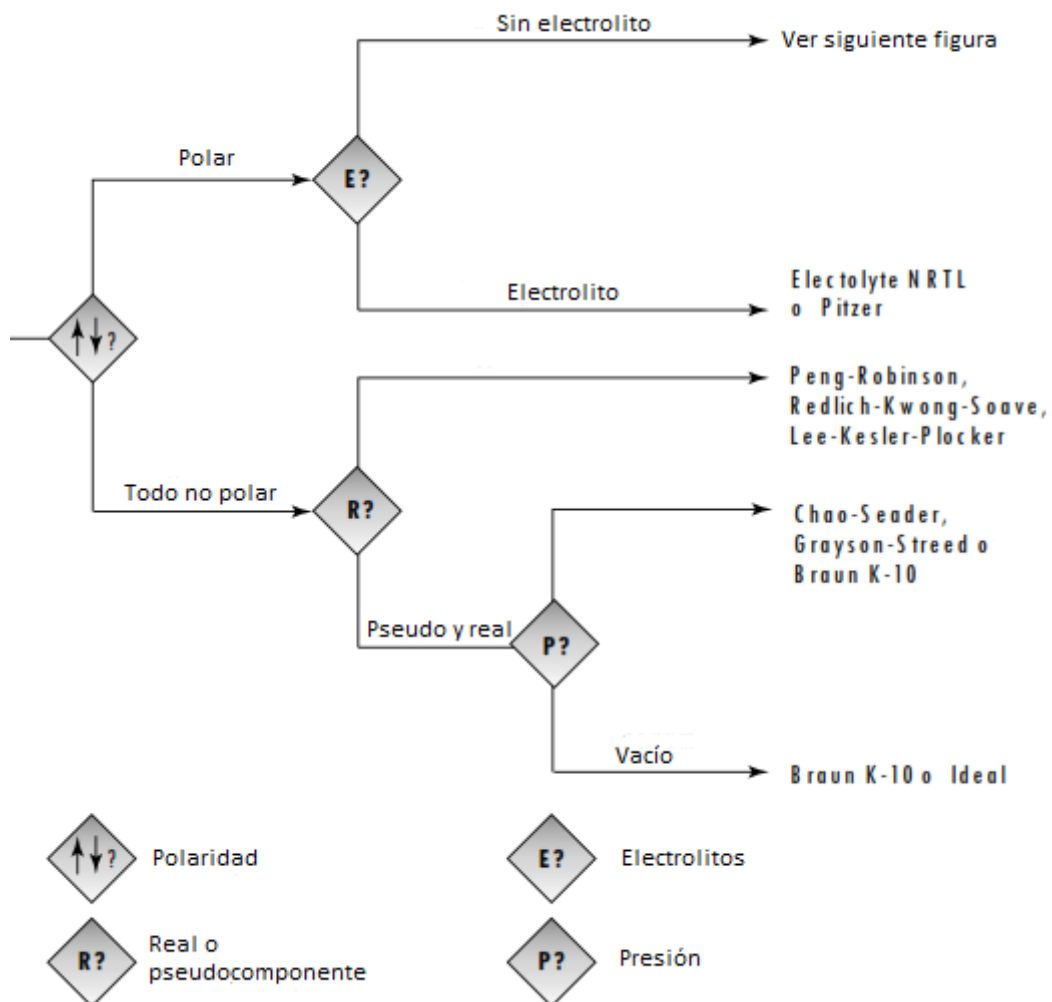


Figura 34. Primeros pasos para seleccionar el método termodinámico [47].

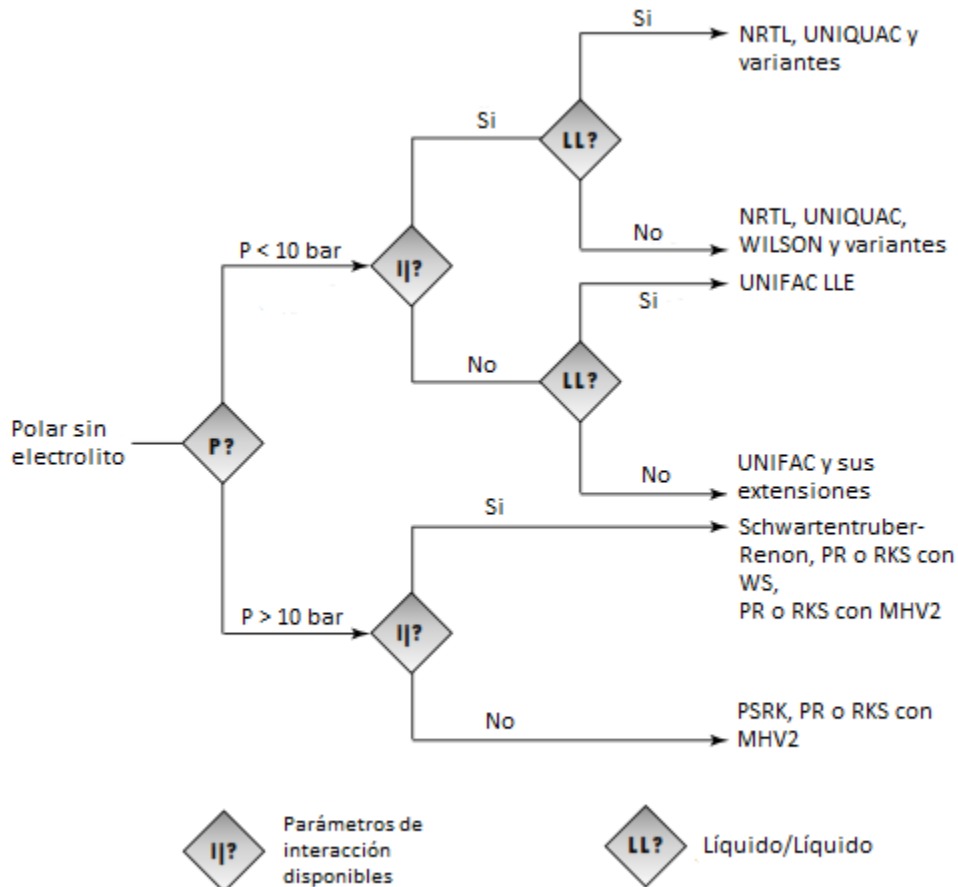


Figura 35. Métodos termodinámicos para componentes polares no electrolíticos [47].

4.2 Modelado de los equipos

4.2.1 Reactor

Según los datos disponibles, existen varias formas de simular un reactor:

- Reactor estequiométrico o de rendimiento. Ambos son modelos de conversión, en el primero es necesario conocer la estequiometría de las reacciones, así como la conversión y la selectividad. Mientras que en el segundo basta con saber el rendimiento a los diferentes productos, sin necesidad de conocer la estequiometría de las reacciones.
- Reactor de equilibrio, en caso que todas las reacciones alcancen el equilibrio en el reactor.
- Reactor cinético. Este modelo es el que proporciona resultados más precisos, pero también es necesario conocer más datos de entrada, como la cinética de las reacciones y la geometría del reactor.

En este caso, al ser un proceso que no está desarrollado tecnológicamente, no se dispone de mucha información acerca del reactor, solo la mencionada en el Apartado 2. Por ello, se ha optado por simular un reactor de rendimiento (RYIELD en Aspen Plus).

Las especificaciones necesarias para simular este módulo en Aspen son las siguientes:

- La corriente de alimentación debe estar completamente especificada, está formada en su mayor parte por etanol, además de una pequeña cantidad de subproductos procedentes de las corrientes de recirculación.
- Condiciones de operación. En base a los datos bibliográficos encontrados, se ha decidido que el reactor opere a 400°C y presión atmosférica. Se ha asumido que la temperatura a la entrada y a la salida es la misma (400°C), por simplicidad.

- Rendimientos. A partir de los datos mostrados en la Tabla 5 se puede especificar el rendimiento obtenido a cada uno de los productos.

Se asume que el etanol fresco alimentado a la planta es proporcionado por una empresa externa a presión atmosférica y temperatura ambiente. Por tanto, ese etanol se hace pasar por un intercambiador de calor para evaporarlo y calentarlo hasta 400°C antes de entrar al reactor.

4.2.2 Intercambiadores de calor

Aspen Plus cuenta con dos modelos típicos de intercambiadores de calor. El primero es el modelo simple (Heater), donde los cálculos internos realizados por el simulador consisten en la resolución de un balance de energía sobre la corriente que se quiere calentar/enfriar, sin considerar ningún dato del fluido auxiliar. Por otro lado, con el modelo complejo (HeatX) se resuelve el balance de energía y la ecuación de transferencia de calor a lo largo del intercambiador.

Con el objetivo de simplificar los cálculos y la convergencia de la simulación, en esta ocasión se ha optado por emplear un intercambiador del tipo Heater. Los datos especificados para la simulación de estos bloques se muestran a continuación:

- Nuevamente, la corriente de alimentación al intercambiador debe estar especificada, esto es fácil de conseguir, ya que la simulación se ha ido resolviendo equipo a equipo de izquierda a derecha.
- La pérdida de carga en todos los intercambiadores se ha supuesto nula, también con el propósito de simplificar los cálculos.
- Por último, se especifica la temperatura de salida de la corriente que se desea calentar/enfriar.

4.2.3 Extractores

El diagrama de flujo mostrado en el Anexo I cuenta con dos columnas de extracción líquido-líquido, una para extraer el etanol de la mezcla de hidrocarburos empleando agua como solvente y otra para separar el benceno de hidrocarburos no aromáticos usando como solvente el sulfolano.

Para la simulación de estos equipos se ha usado el bloque Extract de Aspen Plus, que permite realizar un análisis riguroso de columnas de extracción líquido-líquido que operan en contracorriente.

A continuación se describen los datos introducidos como entrada en el Aspen: número de etapas, caudal de solvente alimentado, fases líquidas y presión y temperatura de operación.

A diferencia de lo que ocurre con las columnas de destilación, Aspen Plus no dispone de ningún módulo que permita realizar análisis simplificados de extractores. Por tanto, el número de etapas de estos equipos se ha fijado a través de un método de prueba y error, hasta encontrar el número de etapas mínimo que permita obtener la separación deseada.

En el caso de la columna T-101, que separa el etanol del resto de los compuestos producidos en el reactor empleando agua como solvente, se ha decidido que ésta conste de 5 etapas (Tabla 12) con el objetivo de separar prácticamente todo el etanol de la corriente de hidrocarburos y evitar posibles problemas en la posterior separación, además de especificar que como máximo un 1%p/p de los hidrocarburos alimentados a este extractor abandonen la columna junto al agua y el etanol.

Por otro lado, la torre T-106 separa benceno de n-hexano y 1-hexeno (C6) usando sulfolano como disolvente, en esta ocasión el número de etapas se ha fijado de modo que la cantidad de C6 no separada (que abandona la columna junto al benceno y al sulfolano) suponga un 5%p/p de la cantidad de benceno. De este modo se consigue facilitar la posterior separación de estos compuestos en una columna de destilación. Cabe destacar que la cantidad de C6 no separada en el extractor podría ser una variable a optimizar, puesto que cuanto más C6 se elimine por extracción L-L menos etapas requerirá la posterior columna de destilación y viceversa. Sin embargo esta optimización ha quedado fuera del alcance del proyecto, fijándose un número de 40 etapas para la columna T-106 (Tabla 12).

En cuanto al caudal de solvente alimentado, en el PFD del Anexo I se puede observar como el caudal de agua introducido en el extractor es el mismo que se obtiene en la separación de la columna T-102. Mientras que el caudal de sulfolano empleado en la segunda columna se ha seleccionado mediante literatura [48].

Por otro lado, hay que considerar que en estos equipos hay dos fases líquidas diferenciables, la primera esta compuesta por el solvente, y la segunda por todos aquellos compuestos que no son captados por el solvente. Mientras que el compuesto que se desea extraer pasa de una fase a la otra.

Por último, cabe mencionar que no es necesario que estos equipos operen a temperaturas y presiones elevadas para obtener una buena separación. Por lo tanto, se ha decidido que operen a presión atmosférica y 35°C.

En la Tabla 12 se muestran los datos introducidos para la simulación de estas columnas:

Tabla 12. Datos introducidos para la simulación de los extractores.

| | T-101 | T-106 |
|---------------------------|--|-----------|
| Número de etapas | 5 | 40 |
| Caudal de solvente (kg/h) | 4.464 | 1.500 |
| Fase líquida 1 | Tolueno, p-xileno, benceno, hexano, hexeno | Benceno |
| Fase líquida 2 | Agua | Sulfolano |

4.2.4 Columnas de destilación

Debido a la complejidad que conlleva la simulación de estos equipos, primero se ha realizado un diseño aproximado, y con los resultados obtenidos se ha llevado a cabo un diseño más riguroso.

En primer lugar, se ha utilizado el módulo DSTWU de Aspen Plus, que usando el método de Winn-Underwood-Gilliland permite obtener un diseño aproximado de columnas simples de destilación. Cabe destacar que este método proporciona una aproximación bastante buena para mezclas de hidrocarburos semejantes no polares y con ausencia de azeótropos. Sin embargo, no ha sido de mucha ayuda en columnas en las que intervienen moléculas polares: DEE en T-103 y sulfolano en T-108 y T-109.

Para simular este módulo de Aspen Plus es necesario especificar los siguientes datos: número de etapas o relación de reflujo, recuperación de los compuestos clave ligero y clave pesado en el destilado y presión de operación de la columna, tanto del condensador como del hervidor.

Tal y como se recomienda en estos casos, se ha decidido que la relación de reflujo de todas las columnas sea 1,2 veces el reflujo mínimo. Por otro lado, la recuperación de los claves se ha fijado en base a la pureza requerida de cada uno de los productos. En la Tabla 13 aparecen los datos introducidos en Aspen para la simulación simplificada de las columnas de destilación.

Tabla 13. Recuperación de los componentes clave en las columnas de destilación.

| Columna | Clave ligero | | Clave pesado | |
|---------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|
| | Compuesto | Recuperación en destilado | Compuesto | Recuperación en destilado |
| T-102 | Etanol | 0,9999 | Agua | 0,03 |
| T-103 | DEE | 0,9999 | Benceno | 0,001 |
| T-104 | Benceno | 0,993 | Tolueno | 0,0001 |
| T-105 | Tolueno | 0,97 | P-xileno | 0,0003 |
| T-107 | Hexano | 0,99 | Benceno | 0,01 |
| T-108 | Benceno | 0,999 | Sulfolano | 0,001 |
| T-109 | Hexano | 0,975 | Sulfolano | 0,00 |

Para determinar la presión de operación de las columnas se ha fijado una temperatura de burbuja de 50°C en la cabeza de las columnas. De este modo se podrá usar agua de refrigeración o aire como fluido auxiliar para condensar los productos obtenidos por cabeza, evitando emplear refrigerantes de un coste superior.

Para ello, la cabeza de cada columna se alimenta a un flash, cuyas condiciones de operación son: T=50°C y fracción de vapor nula. Simulando este equipo Aspen proporciona el valor de la presión de operación, ésta será la presión del condensador y el reboiler, ya que, para simplificar los cálculos, se ha asumido que la pérdida de carga a lo largo de las columnas es nula.

Una vez especificados todos estos datos y simuladas las columnas, Aspen proporciona una serie de resultados que son utilizados para realizar un análisis más riguroso de estos equipos empleando el módulo RADFRAC de este software. Para llevar a cabo esta simulación se han especificado los siguientes datos:

- Número de etapas de equilibrio y etapa de alimentación. Ambos datos son proporcionados en la resolución del modelo DSTWU.
- Tipo de condensador (total o parcial). Como se menciona anteriormente, algunas columnas requieren un condensador parcial para eliminar los gases incondensables.
- Presión de operación. Es la misma calculada para simulación de las columnas simples.
- Caudal de destilado y relación de reflujo. Estos datos también se obtienen al simular el modelo DSTWU.

Como se puede observar, en ningún momento se especifica la recuperación deseada de los componentes clave. Es posible que al resolver estos equipos la recuperación especificada en el modelo simplificado no se cumpla. En ese caso, es necesario introducir una especificación de diseño en la columna, esto consiste en imponer la recuperación deseada dejando como grados de libertad el caudal de destilado y la relación de reflujo. De este modo, estas dos variables se recalcularán para obtener la pureza requerida en cabeza y fondo.

Finalmente, es importante tener en cuenta que los cálculos en Aspen se realizan con etapas de equilibrio, para obtener el número de etapas reales se ha asumido una eficiencia de plato de 0,7.

4.3 Resultados

En este apartado se muestran en forma de tablas los resultados obtenidos tras simular los modelos descritos anteriormente. En primer lugar, en la Tabla 14 aparece el calor aportado/retirado por un fluido auxiliar en cada uno de los intercambiadores de calor de la instalación. Cabe remarcar que estos resultados se obtienen sin considerar la integración energética de la planta, asumiendo que todas las corrientes van a ser calentadas/enfriadas haciendo uso de utilities.

Tabla 14. Calor aportado en los intercambiadores de calor.

| Intercambiador | Calor aportado (MW) |
|----------------|---------------------|
| E-101 | 12,33 |
| E-102 | -10,98 |
| E-103 | 0,27 |
| E-104 | 1,06 |
| E-105 | -1,02 |
| E-106 | -0,04 |
| E-107 | 0,05 |
| E-108 | 0,39 |
| E-109 | 0,03 |

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras simular las columnas de destilación. Como se puede observar en la Tabla 15, la columna que se encarga de separar el etanol y el agua (T-102) es la que menos etapas requiere, mientras que el resto consta de 40-60 etapas, lo que equivale a unos 30-40 metros de torre.

Por otro lado, cabe remarcar que todas las columnas operan a presión atmosférica a excepción de la torre T-103, cuya presión es de casi 5 bar. Esto se debe a que la presión de vapor de los compuestos que se separan por la cabeza de esta torre (compuestos ligeros) es superior a la del resto de columnas.

Tabla 15. Resultados de la simulación de las columnas de destilación.

| | T-102 | T-103 | T-104 | T-105 | T-107 | T-108 | T-109 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| N_{eq} | 11 | 35 | 29 | 30 | 30 | 40 | 27 |
| N_{real} | 16 | 50 | 42 | 43 | 43 | 58 | 38 |
| R | 2,37 | 3,14 | 10,6 | 3,95 | 9,87 | 5 | 0,6 |
| P (bar) | 1 | 4,9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| T_{cond} (°C) | 55 | 83 | 68 | 110 | 65 | 80 | 108 |
| T_{reb} (°C) | 99 | 195 | 130 | 138 | 103 | 286 | 155 |
| Q_{cond} (MW) | -1,05 | -1,97 | -2,11 | -2,61 | -0,03 | -0,32 | -0,06 |
| Q_{reb} (MW) | 0,96 | 2,95 | 2,09 | 2,63 | 0,04 | 0,06 | 0,05 |

Finalmente, la **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.** muestra las especificaciones de los productos requeridas/conseguidas con los datos expuestos anteriormente. Las especificaciones obtenidas se han intentado ajustar lo máximo posible a las requeridas con el propósito de no incrementar los costes de inversión y operación de la planta.

Tabla 16. Especificaciones de los productos requeridas y conseguidas [34, 35, 36].

| | Benceno | Tolueno | Xileno |
|-------------------------|------------------|-----------------|-------------------|
| Pureza (%p/p) | min. 99,8 / 99,8 | | min. 98,5 / 98,65 |
| HC no aromáticos (%p/p) | max. 0,15 / 0,00 | max. 1,5 / 0,12 | max. 1,5 / 0,00 |
| Benceno (ppm) | | max. 700 / 440 | |
| Xilenos (ppm) | | max. 700 / 677 | |

4.4 Análisis de sensibilidad

En este apartado se va a realizar un breve análisis técnico del proceso, proporcionando datos como el rendimiento a productos o el consumo de servicios requerido por kg de producto obtenido, además de mostrar cómo varían ciertos parámetros en función de la cantidad de etanol alimentado.

Se ha hecho uso de la herramienta “*sensitivity*” de Aspen Plus con el objetivo de realizar varios de análisis de sensibilidad en la instalación. De este modo, se puede observar como se comportan ciertos parámetros de salida en el modelo cuando se varía la cantidad de etanol alimentado a la planta.

En la Figura 36 se muestra un análisis de sensibilidad en el que se puede observar cómo varía la producción de BTX en función del etanol alimentado a la instalación. En la gráfica se puede ver como los balances de materia son lineales a la escala de la planta.

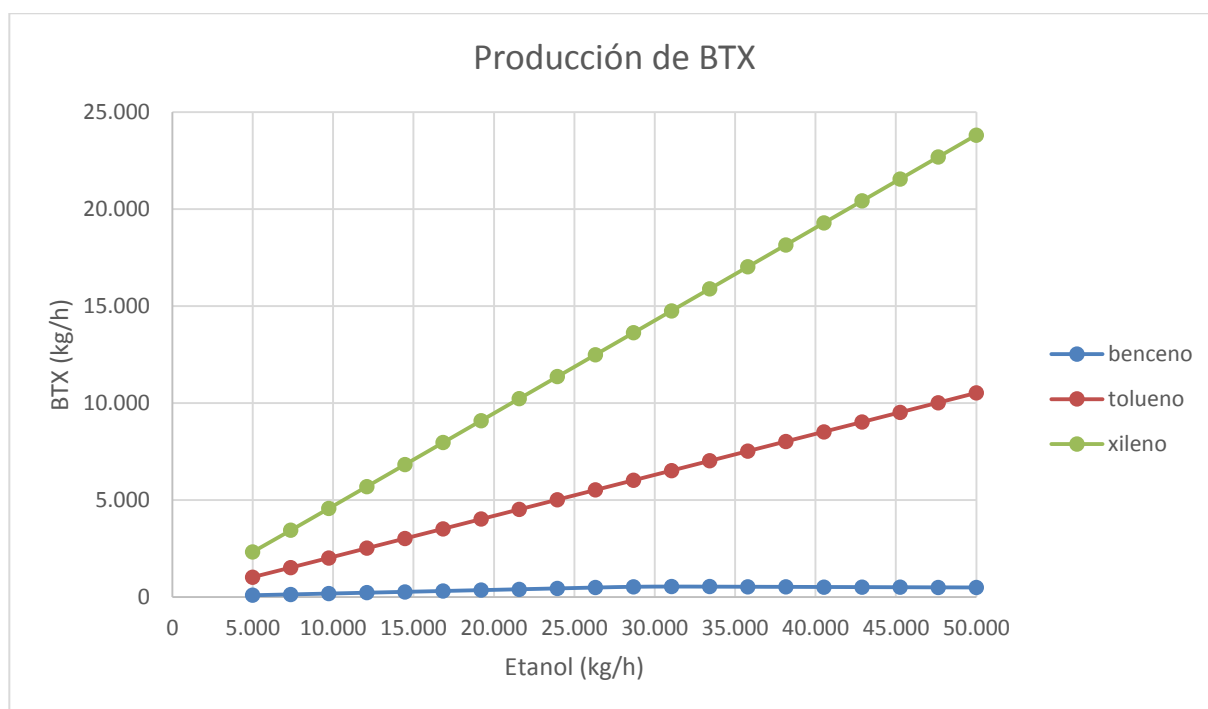


Figura 36. Producción anual de BTX variando el etanol alimentado a la planta.

Por otro lado, la Tabla 17 ilustra el rendimiento obtenido a benceno, tolueno y xileno con respecto al etanol alimentado, definiendo rendimiento como:

$$\eta = \frac{F_{aro}}{F_{et}} \cdot 100 = F_{aro} \quad (15)$$

Siendo $F_{et} = 100 \text{ kg/h}$ de etanol y F_{aro} el caudal de benceno, tolueno o xileno obtenido por cada 100 kg/h de etanol.

Tabla 17. Rendimiento a productos.

| Compuesto | Rendimiento (η) |
|-------------|------------------------|
| Benceno | 1,85 |
| Tolueno | 20,94 |
| Xileno | 47,41 |
| BTX (total) | 70,2 |

Para estudiar el consumo de energía de la instalación, es necesario decidir qué fluido auxiliar se va a emplear en cada intercambiador de calor en función de la temperatura requerida por cada corriente. En la Tabla 18 se muestran los fluidos auxiliares empleados para abastecer cada intercambiador de calor del proceso.

Tabla 18. Servicios empleados para abastecer el proceso.

| Utiliti | Equipo |
|---------------------------------|----------------------------|
| Agua de refrigeración | E-102, E-105, E-106 |
| Vapor de baja presión (5 bar) | E-103, E-104, E-107, E-109 |
| Vapor de media presión (14 bar) | E-108 |
| Gas natural | E-101 |

Una vez establecidas las utilitis requeridas, se realiza otro análisis de sensibilidad en Aspen Plus, esta vez estudiando como varían los kW de calor retirado/aportado en todos los intercambiadores de la planta con el etanol alimentado. De este modo se obtiene la Figura 37, donde se puede observar como el consumo de cada servicio aumenta de forma lineal con la escala de la planta.

Además, en la Tabla 19 se muestra cuántos kW de cada utiliti son necesarios para producir un kg/h de p-xileno, el producto mayoritario de la planta.

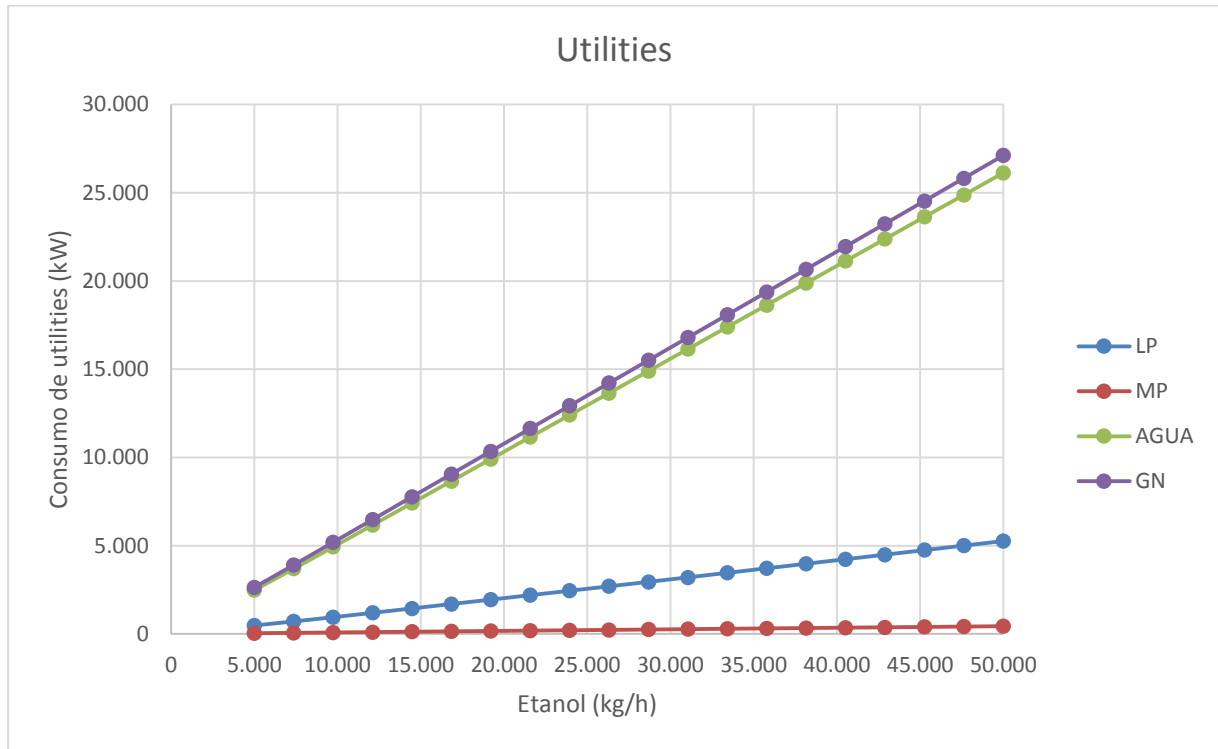


Figura 37. Consumo de utilities (kW) en función del etanol alimentado a la planta (kg/h).

Tabla 19. Consumo de energía por kg/h de p-xileno.

| Utility | kW por kg/h de p-xileno |
|---------------------------------|-------------------------|
| Agua de refrigeración | 1,07 |
| Vapor de baja presión (5 bar) | 0,21 |
| Vapor de media presión (14 bar) | 0,02 |
| Gas natural | 1,14 |

5 ESTUDIO ECONÓMICO

Con el objetivo de estudiar la viabilidad económica de este proyecto, se ha estimado la inversión inicial requerida (coste de la planta), además de los ingresos y los costes de operación anuales.

5.1 Coste equipos

El coste individual de cada equipo se ha estimado haciendo uso de dos tipos de correlaciones. La primera se basa en la siguiente ecuación:

$$\log_{10}(C_{\text{equipo}}) = K_1 + K_2 \cdot \log_{10}(A) + K_3 \cdot (\log_{10}(A))^2 \quad (16)$$

Donde:

- C_{equipo} es el coste de un equipo a presión atmosférica, temperatura ambiente y construido con acero al carbono.
- A es la capacidad o tamaño del equipo. Este parámetro varía según el equipo del que se trate, por ejemplo, en un intercambiador de calor es el área, mientras que en una bomba es la potencia consumida. En la Tabla 20 se muestra la capacidad o tamaño de cada equipo, además del rango en el que se puede aplicar cada correlación.
- K_i son parámetros característicos de cada equipo, sus valores aparecen en la Tabla 21.

Tabla 20. Capacidad o tamaño y rango de las correlaciones [49, 50].

| Equipo | Capacidad o tamaño | Rango |
|----------------------------|--------------------------------|--------------|
| Hervidor kettle | Área de intercambio (ft^2) | 150 – 12.000 |
| Recipiente vertical | Volumen (m^3) | 0,3 – 520 |
| Plato individual perforado | Área del plato (m^2) | 0,07 – 12,3 |
| Horno | Potencia (kW) | 650 – 10.750 |

Tabla 21. Parámetros característicos K_i [49, 50].

| Equipo | K_1 | K_2 | K_3 |
|----------------------------|--------|--------|---------|
| Hervidor kettle | 11,967 | 0,8709 | 0,09005 |
| Recipiente vertical | 3,4974 | 0,4485 | 0,1074 |
| Plato individual perforado | 2,9949 | 0,4465 | 0,3961 |
| Horno | 2,0829 | 0,9074 | -0,0243 |

En el caso de que la presión de operación del equipo sea distinta a la atmosférica, el valor del coste del equipo se debe corregir aplicando un factor de corrección por presión (F_p). En este caso no hay ningún equipo que opere a presión elevada, por lo que no será necesario aplicar dicho factor.

Por otro lado, si el material de construcción requerido fuese distinto al acero al carbono, el valor del coste del equipo se debe corregir aplicando un factor de corrección por material (F_M) cuyos valores aparecen en la Tabla 22. En esta ocasión se ha decidido construir los equipos que forman parte de la instalación con acero inoxidable para prevenir la corrosión y el deterioro de éstos, por lo que se aplicará un factor de corrección por material de 3,4.

Tabla 22. Factor de corrección por material [51].

| Material de construcción | Facto de corrección (F_M) |
|-----------------------------|-------------------------------|
| Acero al carbono | 1,0 |
| Aluminio | 1,3 |
| Acero inoxidable (aleación) | 2,4 |
| Acero inoxidable | 3,4 |
| Aleación Ni-Cu | 4,1 |
| Niquel | 4,4 |
| Titanio | 5,8 |

Además de los factores F_M y F_P , para estimar el coste de los recipientes verticales hay que emplear la siguiente ecuación:

$$C_T = C_{eq} \cdot (B_1 + B_2 \cdot F_M \cdot F_P) \quad (17)$$

Siendo $B_1 = 2,25$ y $B_2 = 1,82$

Tal y como se puede observar, el uso de estas correlaciones requiere que la capacidad de los equipos se encuentre dentro de un rango determinado. Hay algunos equipos que no cumplen esta condición, por lo que su coste se ha estimado por medio de las correlaciones de BOEHM, que se rigen por la ecuación 18.

$$C_{equipo} = C_{ref} \cdot \left(\frac{A}{A_{ref}} \right)^m \quad (18)$$

Donde:

- A_{ref} es el tamaño de referencia de cada equipo (Tabla 24).
- C_{ref} es el coste de referencia de cada equipo (Tabla 24).
- m es un parámetro característico de cada equipo.

Tabla 23. Capacidad y rango de las correlaciones empleadas [52, 53].

| Equipo | Capacidad | Rango |
|-------------------------------|---------------------------------|-------------|
| Bomba | Potencia (kW) | 2 – 16 |
| Intercambiador carcasa y tubo | Área de transferencia (m^2) | 2 – 2.000 |
| Aerorrefrigerante | Área de transferencia (m^2) | 20 – 20.000 |

Tabla 24. Parámetros de las correlaciones de BOEHM [52, 53].

| Equipo | Tamaño de referencia | Coste de referencia (\$) | Exponente m |
|-------------------------------|----------------------|--------------------------|-------------|
| Bomba | 10 | 2.000 | 0,26 |
| Intercambiador carcasa y tubo | 100 | 21.000 | 0,71 |
| Aerorrefrigerante | 280 | 70.000 | 0,8 |

No resulta muy complicado encontrar en literatura correlaciones que permitan estimar el coste de los distintos equipos de la planta. Sin embargo, esta información encontrada suele ser antigua, si se conoce el coste de un equipo a través de datos, por ejemplo de 1998, es necesario corregir el resultado obtenido con los índices de CEPCI con el objetivo de determinar el coste actual del equipo:

$$Coste = Coste_0 \cdot \frac{CEPCI}{CEPCI_0} \quad (19)$$

Donde:

- $CEPCI_0$ y $Coste_0$ son el índice de CEPCI y el coste del año en el que se dispone la correlación. En la Tabla 25 se muestran los índices de CEPCI necesarios para obtener el coste de todos los equipos de la planta.
- $CEPCI$ y $Coste$ son el índice de CEPCI y el coste actual.

Tabla 25. Índices de CEPCI [54, 55].

| Año | Índice de CEPCI |
|------|-----------------|
| 1976 | 192,1 |
| 1979 | 238,7 |
| 2000 | 394,1 |
| 2001 | 394,3 |
| 2020 | 619,2 |

En la Tabla 26 aparece el coste estimado de cada uno de los equipos involucrados en la producción de aromáticos. Cabe destacar que el coste del reactor no ha sido estimado por correlaciones al igual que el del resto de los equipos por falta de información. Como se explica anteriormente, el reactor se ha simulado en Aspen Plus con el módulo RYIELD, donde en ningún momento se proporcionan datos acerca de sus dimensiones (necesarias para estimar su coste). Además, también se desconoce el coste del catalizador.

Debido a esto, para obtener un valor aproximado del coste del reactor se ha buscado en bibliografía cuánto representa el coste de este equipo en una planta parecida, en este caso una planta de producción de BTX a partir de naftas del petróleo. Así, se ha asumido que el coste del reactor representa un 20% del coste de todos los equipos de la instalación [22].

Por otro lado, cabe remarcar que los intercambiadores de calor se han simulado como intercambiadores simples en Aspen, de modo que no se especifican datos acerca del área de transferencia de estos equipos o del fluido auxiliar empleado.

Por tanto, se ha seleccionado el fluido auxiliar que sería necesario emplear en cada uno de los intercambiadores en base a la temperatura requerida. En caso de los coolers se ha usado como fluido auxiliar agua de refrigeración a 25°C, mientras para los heaters se ha empleado vapor de baja, media o alta presión en función de la temperatura demandada por el proceso (Tabla 18).

Sin embargo, el intercambiador encargado de calentar la alimentación del reactor (E-101) requiere una temperatura de salida de 400°C. Esto hace que sea necesario instalar un horno de procesos en el que se emplea gas natural como combustible, ya que haría falta vapor a demasiada presión para alcanzar esta temperatura, lo que no es viable desde el punto de vista de la seguridad de la planta.

Por último, cabe destacar que el área de transferencia de estos equipos se ha determinado mediante la siguiente ecuación:

$$A(m^2) = \frac{Q}{F \cdot U \cdot DTLM} \quad (20)$$

Donde:

- Q es el calor intercambiado en kW .
- F es un factor de corrección, que se ha asumido 0,8.
- U es el coeficiente global de transferencia $\left(\frac{kW}{m^2 \cdot K}\right)$, cuyos valores se han buscado en literatura [56].
- $DTLM$ es la diferencia de temperatura logarítmica media.

Tabla 26. Coste de los equipos de la planta.

| Equipo | Coste (€) | Equipo | Coste (€) |
|--------|-----------|---------------|--------------------|
| T-101 | 74.364 | E-108 | 31.486 |
| T-102 | 82.985 | E-109 | 4.665 |
| T-103 | 446.867 | E-101 (horno) | 271.952 |
| T-104 | 423.355 | Cond T-102 | 293.408 |
| T-105 | 513.149 | Cond T-103 | 156.816 |
| T-106 | 187.833 | Cond T-104 | 373.513 |
| T-107 | 410.548 | Cond T-105 | 237.384 |
| T-108 | 258.284 | Cond T-107 | 12.971 |
| T-109 | 189.491 | Cond T-108 | 64.605 |
| P-101 | 3.721 | Cond T-109 | 11.844 |
| V-101 | 11.869 | Reb T-102 | 28.593 |
| R-101 | 912.464 | Reb T-103 | 63.362 |
| E-102 | 46.474 | Reb T-104 | 43.140 |
| E-103 | 18.090 | Reb T-105 | 60.697 |
| E-104 | 57.712 | Reb T-107 | 52.011 |
| E-105 | 36.611 | Reb T-108 | 29.902 |
| E-106 | 12.899 | Reb T-109 | 46.155 |
| E-107 | 5.562 | TOTAL | 5.474.785 € |

5.2 Coste de capital

Una vez conocido el coste de adquisición de todos los equipos, se procede a calcular el coste total de inversión de la planta. Para ello, se va a utilizar el método de Chilton, donde el coste de los equipos se pondera por unos factores medios con el propósito de estimar el resto de costes, como la instalación, el terreno, las tuberías, la instrumentación...

En la Tabla 27 aparecen los costes de cada concepto, además del coste total de inversión para construir la planta. Cada concepto se ha multiplicado por el valor medio de cada factor.

Tabla 27. Coste de capital.

| Concepto | Factor | Concepto | Coste (€) |
|---|------------------|----------|---------------------|
| 1. Coste equipos principales | 1 | 1 | 5.474.785 |
| 2. Coste equipos instalados | 1,40-2,20 | 1 | 9.854.613 |
| 3. Tuberías (Planta de fluidos) | 0,30-0,60 | 2 | 4.434.576 |
| 4. Instrumentación (Completa automatización) | 0,10-0,15 | 2 | 1.182.554 |
| 5. Edificios y preparación del terreno (Planta externa) | 0,60-1,00 | 2 | 1.182.554 |
| 6. Auxiliares (Nueva extensión) | 0,25-1,00 | 2 | 6.109.860 |
| 7. Líneas exteriores (Unidad integrada) | 0,00-0,05 | 2 | 197.092 |
| 8. Coste directo total | Suma 2-7 | | 22.961.248 |
| 9. Ingeniería y construcción (complejidad complicada) | 0,35-0,50 | 8 | 6.199.537 |
| 10. Contingencia y beneficio contratista (Proceso completado) | 0,10-0,20 | 8 | 5.740.312 |
| 11. Factor del tamaño (Grande) | 0,00-0,15 | 8 | 459.225 |
| 12. Coste indirecto total | Suma 9-11 | | 12.399.074 |
| 13. Coste de capital | Suma 8+11 | | 35.360.323 € |

5.3 Viabilidad económica

El estudio de viabilidad se ha basado en el cálculo del VAN (Valor Presente Neto). De modo que si el VAN es positivo el proyecto será rentable, y si por el contrario, el valor de dicho indicador es negativo, el proyecto no será viable desde el punto de vista económico, ya que los ingresos serán inferiores a los costes. El valor de dicho indicador económico se calcula mediante la siguiente expresión matemática:

$$VAN = -I_0 + \sum_{i=1}^N \frac{CF_i}{(1+k)^i} \quad (21)$$

Donde:

- I_0 es la inversión inicial, calculada anteriormente (35.360.323 €).
- k es la tasa de descuento, en este caso se ha asumido un valor típico del 5%.
- N es la vida útil de la planta, considerada en 30 años.
- CF_i son los flujos de caja de año, se calculan restando los ingresos de los costes de operación:

$$COP = C_{etanol} + C_{utilities} \quad (22)$$

$$Ingresos = I_{benceno} + I_{tolueno} + I_{xileno} + I_{parafinas} \quad (23)$$

Para estimar los ingresos de la planta es de vital importancia tener presente que el precio de los BTX y el de otros hidrocarburos no aromáticos (subproducto de la instalación) es muy variable, ya que su valor depende del precio del petróleo. De modo que se han recogido datos acerca del coste de estos compuestos durante los últimos años y se ha calculado el VAN en tres casos diferentes (Tabla 28).

Tabla 28. Precio de BTX y parafinas [57].

| Precio BTX (\$/t) | Benceno | Tolueno | Xileno | HC no aro |
|-------------------|---------|---------|--------|-----------|
| Bajo | 500 | 700 | 900 | 1000 |
| Medio | 1000 | 950 | 1300 | 1200 |
| Alto | 1500 | 1200 | 1700 | 1400 |

De forma similar, existe cierto grado de incertidumbre en el coste del etanol. Su precio no es tan variable como el de los hidrocarburos, durante los últimos ha tomado valores cercanos a 0,65 €/L [58]. Sin embargo, se tiene como objetivo alimentar a la instalación bioetanol, cuyo precio es más variable, ya que depende del método de producción, pero podría llegar a alcanzar valores de hasta 0,9 €/L [59, 60]. En consecuencia, se ha calculado el VAN varias veces cambiando el coste de la materia prima.

Por otro lado, en la Tabla 29 se muestran los precios de cada utilidad empleada en el cálculo del VAN.

Tabla 29. Coste utilities [61].

| Utility | Precio | Coste anual (€/año) |
|--------------------------------|---------------|---------------------|
| Vapor a baja presión (5 bar) | 7,5 \$/1000kg | 677.519 |
| Vapor a media presión (14 bar) | 8,3 \$/1000kg | 285.161 |
| Vapor a alta presión (60 bar) | 9,8 \$/1000kg | 9.494 |
| Agua de refrigeración | 0,35 \$/GJ | 61.658 |
| Gas natural | 0,034 €/kWh | 429.804 |
| Total | | 1.463.635 € |

En la Tabla 30 se presentan los resultados del VAN obtenidos (en millones de euros) para varios precios de productos y materia prima.

Tabla 30. Resultados del VAN en millones de euros.

| Precio etanol (€/L) | 0,55 | 0,65 | 0,75 | 0,85 | 0,9 |
|---------------------|-------|------|--------|--------|--------|
| Precio BTX | | | | | |
| Bajo | -329 | -717 | -1.106 | -1.494 | -1.688 |
| Medio | 429 | 41 | -348 | -736 | -930 |
| Alto | 1.187 | 799 | 410 | 22 | -172 |

Como se puede observar, el valor de este indicador económico es muy sensible a variaciones en el precio del etanol y los hidrocarburos. Considerando este factor y que se trata de un cálculo preliminar donde no se han tenido en cuenta ciertos aspectos, como la integración energética de la instalación o el cálculo más riguroso del coste del reactor, no se puede afirmar que los resultados obtenidos sean totalmente fiables.

Sin embargo, tras esta primera estimación, se puede decir que para un valor medio del precio de los BTX y el etanol (0,65 €/L) el proyecto sería rentable. Aunque si el precio del bioetanol superase los 0,9 €/L la construcción de una planta de este tipo no sería rentable desde el punto de vista económico.

Además del coste de materia prima y los productos, también se ha estudiado como afectaría al VAN una variación en el coste capital calculando anteriormente, puesto que éste se ha estimado por medio de correlaciones, por lo que su valor real podría diferir del calculado.

La Figura 38 muestra los resultados del análisis de sensibilidad mencionado para un precio medio de los BTX y de 0,65 €/L de etanol. El coste capital estimado es de 35 millones de euros, lógicamente cuando este parámetro aumenta el VAN disminuye de forma lineal, tomando un valor nulo cuando el coste capital asciende a unos 75 millones de euros, casi el doble de lo estimado inicialmente.

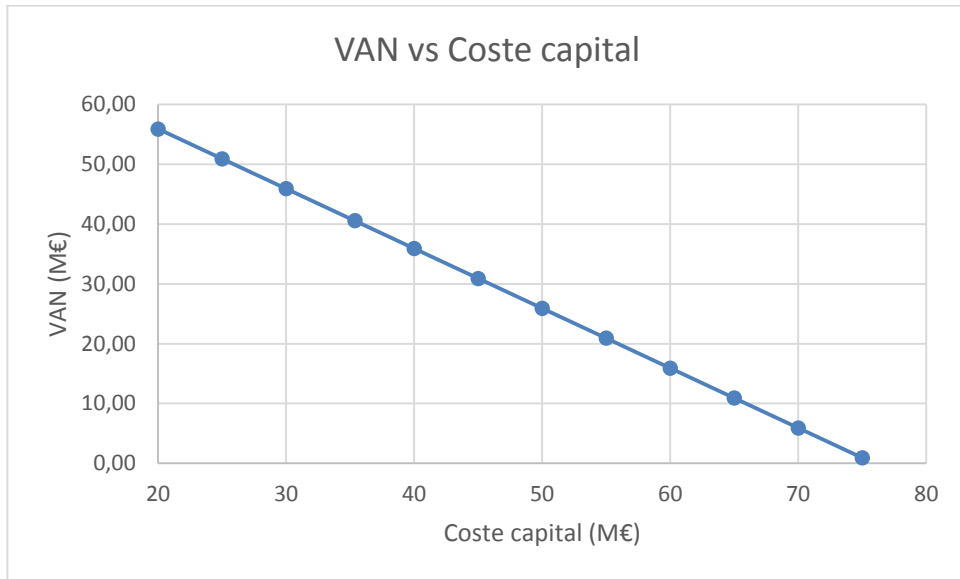


Figura 38. Variación del VAN (M€) en función del coste capital (M€).

6 CONCLUSIONES

En lo referido al análisis económico realizado, se puede concluir que en esta primera estimación el proyecto es rentable, ya que considerando precios de materia y productos medios se obtiene un VAN de 41 millones de euros para una vida útil de la planta de 30 años. Aunque para conseguir datos más rigurosos sería necesario realizar un estudio más detallado.

Por otro lado, desde el punto de vista técnico, tras estudiar las posibles opciones para llevar a cabo la separación de los compuestos obtenidos a la salida del reactor, se ha llegado a la conclusión de que la alternativa más viable es intentar conseguir una conversión de etanol de casi el 100% y eliminar este compuesto lo antes posible para así alimentar los hidrocarburos a una refinería, donde podrá realizarse su separación. De este modo, se consigue un rendimiento a productos del 70%, se obtienen 70 kg/h de BTX por cada 100 kg/h de etanol alimentado.

En lo referido al comportamiento del reactor, es importante remarcar que, aunque se han desarrollado catalizadores que presentan conversiones superiores al 95% de etanol y selectividades a BTX por encima del 70%, hay mucha incertidumbre acerca de qué podría suceder si se alimentase al reactor bioetanol en lugar de etanol. No se sabe cómo influiría esto al comportamiento del reactor, puede que las impurezas contenidas en el bioetanol afecten de forma negativa al catalizador. Debido a esto, como siguiente paso en este proyecto, sería interesante investigar el impacto del bioetanol en el catalizador y el reactor.

Finalmente, desde la perspectiva medioambiental, cabe destacar que la puesta en marcha de este proyecto también resulta interesante ya que propone el empleo de bioetanol como materia, descartando el uso de combustibles fósiles como el petróleo.

REFERENCIAS

- [1] M. Bender, «Global Aromatics Supply - Today and Tomorrow,» de *New Technologies and Alternative Feedstocks in Petrochemistry and Refinig*, Ludwigshafen, Germany, 2013.
- [2] [En línea]. Available: <https://www.engineeredfoamproducts.com/insights/101-applications-for-polystyrene/>. [Último acceso: 23 04 2020].
- [3] J. Gotro, «Polymer Innovation Blog. Renewable Polystyrene and PET,» [En línea]. Available: <https://polymerinnovationblog.com/renewable-polystyrene-pet-part-two/>. [Último acceso: 09 02 2020].
- [4] K. Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, Primera edición ed., vol. Volumen 16, Interscience publisher, 1961.
- [5] J. Valverde, *Alquilación de tolueno con metanol mediante catalizadores de zeolita ZSM-5 modificados*, 1991.
- [6] R. K. e. a. Thomas Dursch, «Toluene methylation to para-xylene,» *Penn Libraries, University of Pennsylvania*, vol. 7, 14 4 2009.
- [7] «ICIS,» [En línea]. Available: <https://www.icis.com/explore/resources/news/2007/11/07/9076550/toluene-uses-and-market-data/>. [Último acceso: 23 04 2020].
- [8] N. I. (Germany), *Bio-based industry consorcium*.
- [9] «Concawe - refineries map,» [En línea]. Available: <https://www.concawe.eu/refineries-map/>. [Último acceso: 16 05 2020].
- [10] [En línea]. Available: <https://afdc.energy.gov/data/10331>. [Último acceso: 07 03 2020].
- [11] R. O. & R. Peacock, «Mixed Fortunes for Aromatics,» *ICIS. Aromatics Market Outlook*, November 2016.
- [12] [En línea]. Available: <http://www.transparencymarketresearch.com/images/global-pet-volumes-and-revenue.PNG>. [Último acceso: 07 03 2020].
- [13] D. F. Escribano, «Aromáticos y light ends en la Refinería Gibraltar-San Roque de CEPSA,» Sevilla, 2017.
- [14] [En línea]. Available: <https://www.europapress.es/andalucia/huelva-00354/noticia-refineria-rabida-huelva-cepsa-cierra-2018-produccion-113-millones-toneladas-20190210111438.html>. [Último acceso: 07 03 2020].
- [15] [En línea]. Available: https://cadenaser.com/emisora/2017/04/18/radio_huelva/1492520033_935521.html. [Último acceso: 07 03 2020].
- [16] *Boletín Oficial del Estado. Núm. 92, Sec. III, Pág. 30442, Martes 18 de abril de 2017. Ministerio de agricultura y pesca, alimentación y meido ambiente.*

- [17] I. d. g. c. d. REPSOL, 2011.
- [18] K. M. M. S. e. a. Megumu Inaba, «Ethanol Conversion to Aromatic Hydrocarbons over several Zeolite Catalysts,» *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 88, nº 1, pp. 135-142, 2006.
- [19] A. G. a. O. Muraza, «Zeolite catalysts in upgrading of bioethanol to fuels range hydrocarbons: A review,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 31, pp. 1-14, 2015.
- [20] K. Othmer, Enciclopedia de tecnología química, Primera edición ed., vol. Volumen 3, Interscience publisher, 1961.
- [21] G. Alfke, Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 25, Hamburgo, 2012, pp. 207-261.
- [22] R. J. Argüello, *Estudio de pre-factibilidad técnica y económica de una planta para la producción de benceno, tolueno y xileno a partir de naftas de petróleo*, San José, 2013.
- [23] «Ethylene,» de *Ullmann's. Encyclopedia of industrial chemistry*, vol. 13, 2012, pp. 465-526.
- [24] S. S. S. K. Saha, «Influence of Zn- and Ga- doping on the conversion of ethanol to hydrocarbons over ZSM-5,» *Catalysis letter*, vol. 15, nº 4, pp. 413-418, December 1992.
- [25] L. C. R. R. Michel Guisnet, «Prevention of zeolite deactivation by coking,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 305, nº 1-2, pp. 69-83, June 2009.
- [26] O. M. M. Guiset, «Organic chemistry of coke formation,» vol. 212, nº 1-2, pp. 83-96, 30 April 2001.
- [27] K. B. e. a. F. Ferreira, «Ethanol transformation into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites: Influence of Si/Al ratio on catalytic performances and deactivation rate. Study of the radical species role,» *Applied Catalysis A: General*, Vols. %1 de %2443-444, pp. 171-180, 7 November 2012.
- [28] V. M. P. Duarte, *Recomendaciones de especificaciones técnicas para el etanol y sus mezclas (E6) y la infraestructura para su manejo en México*, Sener, 2010.
- [29] O. O. C. A. F. Alexander M. Niziolek, «Production of Bencene, Toluene, and the Xylenes from Natural Gas via Methanol,» 2016.
- [30] J. L. e. al, «High-efficient conversion of methanol to p-xylene over shape-selective Mg-Zn-Si-HZSM-5 catalyst with fine modification of pore-opening and acidic properties,» *Catalyst Science & Technology*, 2016.
- [31] C. S. C. K. Mary J. Bidy, «Chemicals from biomass: A market assesment of bioproducts with near-term potential,» *NREL*, 2016.
- [32] A. S. J. C. F. Solymosi, «Conversion of methane to bencene over Mo₂C and Mo₂C/ZSM-5 catalyst,» *Catalyst letter*, vol. 39, pp. 157-161, 1996.
- [33] T. W. L. e. al, «Synthesis of p-xylene from ethylene,» *Journal of the American Chemistry Society*, vol. 134, pp. 15708-15711, 2012.
- [34] YPF, «Químicos aromáticos benceno. Ficha técnica nº 551800,» [En línea]. Available:

<https://www.ypf.com/productosyservicios/Descargas/Benceno.pdf>. [Último acceso: 08 02 2020].

- [35] YPF, «Químicos aromáticos tolueno. Ficha técnica nº 552200,» [En línea]. Available: <https://www.ypf.com/productosyservicios/Descargas/tolueno.pdf>. [Último acceso: 08 02 2020].
- [36] YPF, «Químicos aromáticos xileno mezcla. Ficha técnica nº 533200,» [En línea]. Available: https://www.ypf.com/ProductosServicios/Documents/YPF_FTmezcla%20de%20xilenos.pdf. [Último acceso: 08 02 2020].
- [37] «Base de datos Aspen Plus,» 2019.
- [38] S. M. Walas, *Chemical Process Equipment Selection and Design*, Butterworth-Heinemann, 1990.
- [39] R. C. a. N. A. D. Muhammad Tahir Ashraf, «Process of p-Xylene Production by Highly Selective Methylation of Toluene,» *Industrial & Engineering Chemistry Research - ACS Publications*, vol. 52, nº 38, pp. 13730-13737, 2013.
- [40] A. G. Sanz, *Tesis doctoral: Recuperación de bioetanol de disoluciones acuosas para la obtención de biocombustibles mediante ciclos de adsorción-desorción*, Madrid, 2018.
- [41] M. R. K.-N. A. S. Mahmoud Reza Mosallanejad, «Separation of ethanol from n-decane-ethanol mixtures using imidazolium based ionic liquids,» *Journal chemical thermodynamics*, vol. 131, pp. 471-477, 2019.
- [42] M. L. Martínez, *Extracción de hidrocarburos aromáticos de naftas y gasolinas de reofrmado y pirólisis empleando una mezcla binaria de líquidos iónicos como disolvente*, Madrid, 2015.
- [43] A. W. e. a. Urszula Domanska, «Evaluation and correlation of separation heptane/ethanol with ionic liquids. Ternary liquid-liquid phase equilibrium data,» vol. 255, pp. 504-512, 2018.
- [44] P. N. e. a. Niren Mungar Ram, «(Liquid-liquid) equilibria for mixtures of dodecane and ethanol with alkylsulfate-based ionic liquids,» *Journal Chemical Thermodynamics*, vol. 81, pp. 95-100, 2015.
- [45] P. N. e. a. Niren Mungar Ram, «(Liquid-liquid) equilibria for mixtures of dodecane and ethanol with alkylsulfate-based ionic liquids,» *Journal Chemical Thermodynamics*, vol. 81, pp. 95-100, 2015.
- [46] A. W. e. a. Urszula Domanska, «Evaluation and correlation of separation heptane/ethanol with ionic liquids. Ternary liquid-liquid phase equilibrium data,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 255, pp. 504-512, 2018.
- [47] E. C. Carlson, «Don't Gamble With Physical Properties For Simulations,» *Succeeding at simulation*, 1996.
- [48] T.-I. K. a. Y.-K. Y. Yu-Jung Choi, «Optimization of the Sulfolane Extraction Plant Based on Modelling and Simulation,» *Korean Journal Chemical Engineering*, vol. 17, nº 6, pp. 712-718, 2000.
- [49] R. Turton, *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, Prentice Hall, 2007.
- [50] W. Seider, *Product & Process Design Principles*, Wiley, 2004.
- [51] R. Smith, *Chemical Process: Design and Integration*, Manchester: Wiley, 2005.
- [52] D. S. A. a. S. N. Woods, «Evaluation of capital cost Data: Liquid Moving Equipment,» vol. 57, pp. 385-408, 1979.

- [53] D. S. A. a. S. N. Woods, «Evaluation of capital cost,» *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 54, pp. 469-488, 1976.
- [54] W. M. Vatauvuk, «Updating the CE Plant Cost Index,» *Engineering Practice*, 2002.
- [55] «chemical engineering plant cost index,» [En línea]. Available: <https://vdocuments.mx/chemical-engineering-plant-cost-index-averaged-over-folkntnnumagnehicepci2011pypdf1950.html>. [Último acceso: 29 03 2020].
- [56] I. C. Kemp, *Pinch Analysis and Process Integration*, IChem, 2007.
- [57] «ICIS,» [En línea]. Available: <https://www.icis.com/explore/>. [Último acceso: 31 03 2020].
- [58] [En línea]. Available: <https://blogs.platts.com/2019/06/25/europe-us-boost-ethanol-gasoline/>. [Último acceso: 31 03 2020].
- [59] «Republic of the Philippines, Department of Agriculture,» 29 05 2020. [En línea]. Available: <https://www.sra.gov.ph/bioethanol-reference-price/>.
- [60] «Conventional bioethanol production costs,» 29 05 2020. [En línea]. Available: <https://cleanleap.com/4-bioethanol/42-conventional-bioethanol-production-costs>.
- [61] [En línea]. Available: <https://preciogas.com/tarifas/gas-natural/3-4>. [Último acceso: 03 31 2020].
- [62] [En línea]. Available: <http://thefinalscoreboard.com/news/global-ethanol-industry-2019-market-size-share-emerging-trends-segments-sales-supply-demand-and-analysis-by-forecast-to-2023/0169319>. [Último acceso: 07 03 2020].

ANEXO I: PFD

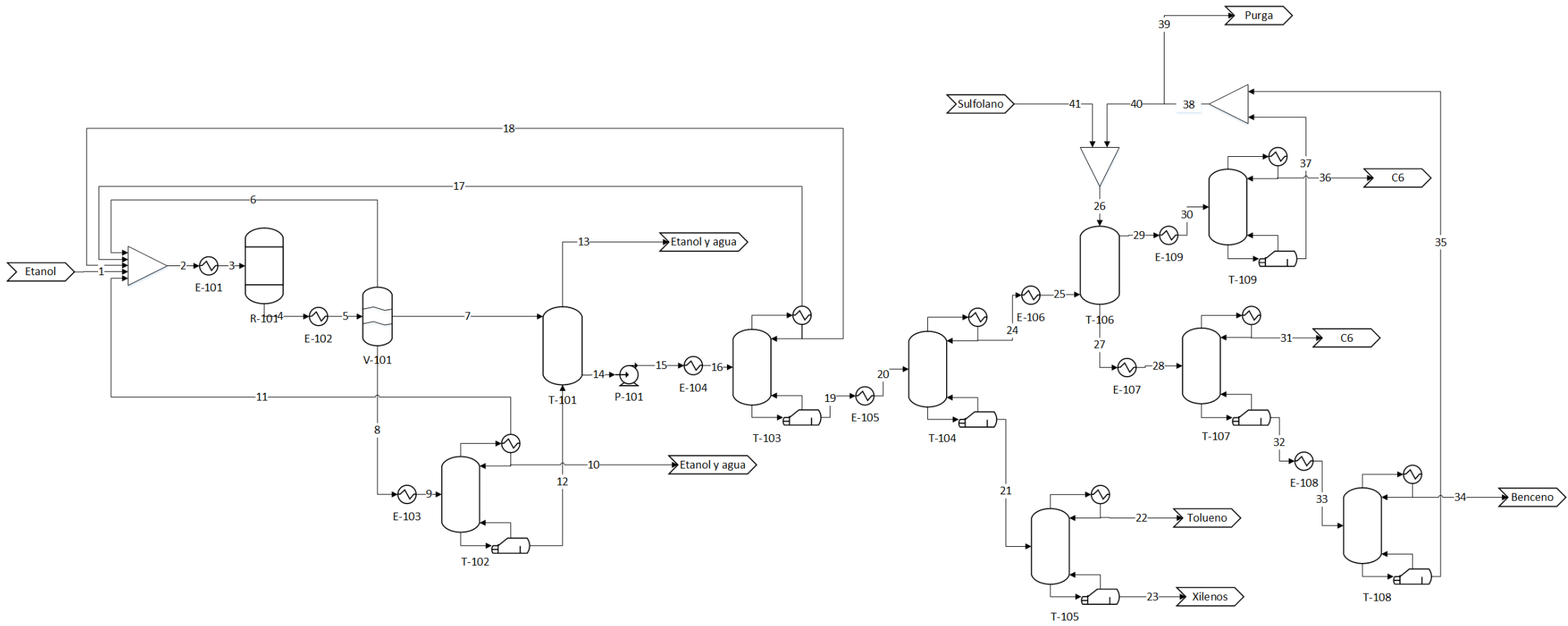


Figura 39. PFD de la instalación.

ANEXO II: BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

Tabla 31. Resolución de los balances de materia y energía I.

| Corriente | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------|--------|--------|--------|-------|
| Etanol (kmol/h) | 540,59 | 540,61 | 540,61 | 17,02 | 17,02 | 0,02 | 0,46 | 16,55 | 16,55 | 15,53 |
| Etileno (kmol/h) | 0,00 | 9,45 | 9,45 | 11,49 | 11,49 | 7,80 | 2,60 | 1,08 | 1,08 | 0,06 |
| Benceno (kmol/h) | 0,00 | 0,12 | 0,12 | 6,05 | 6,05 | 0,05 | 5,99 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Tolueno (kmol/h) | 0,00 | 0,17 | 0,17 | 58,90 | 58,90 | 0,17 | 58,69 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| Xileno (kmol/h) | 0,00 | 0,12 | 0,12 | 112,00 | 112,00 | 0,12 | 111,84 | 0,04 | 0,04 | 0,03 |
| Agua (kmol/h) | 0,00 | 1,91 | 1,91 | 257,52 | 257,52 | 0,59 | 1,60 | 255,33 | 255,33 | 7,33 |
| DEE (kmol/h) | 0,00 | 8,90 | 8,90 | 9,27 | 9,27 | 0,42 | 8,62 | 0,23 | 0,23 | 0,09 |
| Hexano (kmol/h) | 0,00 | 3,21 | 3,21 | 16,79 | 16,79 | 0,58 | 16,21 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Hexeno (kmol/h) | 0,00 | 10,46 | 10,46 | 13,08 | 13,08 | 0,24 | 12,84 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Sulfolano (kmol/h) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Buteno (kmol/h) | 0,00 | 7,73 | 7,73 | 12,88 | 12,88 | 1,50 | 8,63 | 2,75 | 2,75 | 1,43 |
| | | | | | | | | | | |
| Caudal molar (kmol) | 541 | 583 | 583 | 515 | 515 | 11,5 | 227 | 276 | 276 | 25 |
| Caudal másico (kg/h) | 24904 | 27493 | 27493 | 27493 | 27493 | 449 | 21473 | 5572 | 5572 | 943 |
| Temperatura (°C) | 25,0 | 32,8 | 400,0 | 400,0 | 35,0 | 35,0 | 35,0 | 35,0 | 85,0 | 55 |
| Presión (bar) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Fracción de vapor | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabla 32. Resolución de los balances de materia y energía II.

| Corriente | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Etanol (kmol/h) | 1,00 | 0,01 | 0,46 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Etileno (kmol/h) | 1,02 | 0,00 | 0,96 | 1,64 | 1,64 | 1,64 | 1,45 | 0,19 | 0,00 | 0,00 |
| Benceno (kmol/h) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 5,98 | 5,98 | 5,98 | 0,00 | 0,06 | 5,92 | 5,92 |
| Tolueno (kmol/h) | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 58,68 | 58,68 | 58,68 | 0,00 | 0,00 | 58,68 | 58,68 |
| Xileno (kmol/h) | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 111,83 | 111,83 | 111,83 | 0,00 | 0,00 | 111,83 | 111,83 |
| Agua (kmol/h) | 0,34 | 247,78 | 248,05 | 1,33 | 1,33 | 1,33 | 0,50 | 0,82 | 0,00 | 0,00 |
| DEE (kmol/h) | 0,13 | 0,00 | 0,14 | 8,48 | 8,48 | 8,48 | 1,71 | 6,76 | 0,00 | 0,00 |
| Hexano (kmol/h) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 16,21 | 16,21 | 16,21 | 0,26 | 2,37 | 13,58 | 13,58 |
| Hexeno (kmol/h) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 12,84 | 12,84 | 12,84 | 1,03 | 9,20 | 2,62 | 2,62 |
| Sulfolano (kmol/h) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Buteno (kmol/h) | 1,32 | 0,00 | 2,40 | 6,23 | 6,23 | 6,23 | 2,39 | 3,84 | 0,00 | 0,00 |
| | | | | | | | | | | |
| Caudal molar (kmol) | 3,82 | 248 | 252 | 223 | 223 | 223 | 7,34 | 23,3 | 193 | 193 |
| Caudal másico (kg/h) | 166 | 4464 | 4664 | 21273 | 21273 | 21273 | 420 | 1721 | 19132 | 19132 |
| Temperatura (°C) | 55,5 | 99,6 | 35,1 | 35,0 | 35,3 | 115,0 | 83,4 | 83,4 | 195,5 | 115,0 |
| Presión (bar) | 1 | 1 | 1 | 1 | 5 | 5 | 4,9 | 4,9 | 4,9 | 4,9 |
| Fracción de vapor | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |

Tabla 33. Resolución de los balances de materia y energía III.

| Corriente | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Etanol (kmol/h) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Etileno (kmol/h) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Benceno (kmol/h) | 0,03 | 0,03 | 0,00 | 5,89 | 5,89 | 0,00 | 5,89 | 5,89 | 0,00 | 0,00 |
| Tolueno (kmol/h) | 58,67 | 56,91 | 1,76 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Xileno (kmol/h) | 111,83 | 0,03 | 111,80 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Agua (kmol/h) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| DEE (kmol/h) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Hexano (kmol/h) | 0,07 | 0,07 | 0,00 | 13,51 | 13,51 | 0,00 | 0,15 | 0,15 | 13,36 | 13,36 |
| Hexeno (kmol/h) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,62 | 2,62 | 0,00 | 0,15 | 0,15 | 2,47 | 2,47 |
| Sulfolano (kmol/h) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 12,48 | 11,94 | 11,94 | 0,55 | 0,55 |
| Buteno (kmol/h) | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | | | | | | | | | | |
| Caudal molar (kmol) | 171 | 57,0 | 114 | 22,0 | 22,0 | 12,5 | 18,1 | 18,1 | 16,4 | 16,4 |
| Caudal másico (kg/h) | 17287 | 5256 | 12032 | 1845 | 1845 | 1500 | 1920 | 1920 | 1425 | 1425 |
| Temperatura (°C) | 126,9 | 110,5 | 137,8 | 67,8 | 35,0 | 35,0 | 35,8 | 88,0 | 37,3 | 116,0 |
| Presión (bar) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Fracción de vapor | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

